Zur Kenntnis des ortho-Amidobenzylalkohols

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Karl Craemer

aus Viersen

Marburg 1928

Weida i. Thür. :: Thomas & Hubert, Spezialdruckerei für Dissertationen :: 1928

Referent: Reg.-Rat Prof. Dr. A. Reissert.
Korreferent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers.

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 23. Juli 1927.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. November 1927.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556026_0120

Theoretischer Teil.

Über den o-Amidobenzylalkohol ist bis heute verhältnismäßig wenig gearbeitet worden. Diese Tatsache mag einesteils darin begründet sein, daß den bis heute bekannten Darstellungsmethoden des Alkohols noch erhebliche Mängel anhaften, und andererseits darin, daß viele seiner Reaktionsprodukte schwierig zu behandelnde Substanzen darstellen, handelt es sich doch vielfach um schwer zu reinigende Öle, um Harze und Schmieren oder um hochschmelzende, amorphe Polymerisationsprodukte.

Zweck dieser Arbeit ist es, eine neue Arbeitsweise zur Darstellung des Ausgangsmaterials zu zeigen und die Kenntnis des o-Amidobenzylalkohols durch weitere Reaktionen zu vertiefen, wobei besonders Reaktionen, die über die Diazoverbindung gehen und ortho-Ringschlüsse Berücksichtigung finden sollen.

Fast jede Arbeit, die den o-Amidobenzylalkohol zum Gegenstand hat, befaßt sich mit dem Problem der Benzylalkoholdarstellung, ein Zeichen dafür, wie rege das Interesse für eine ergiebigere Methode ist und wie mangelhaft die bisherigen Verfahren sind.

Als erste beschrieben P. Friedländer und R. Henrique[1] den o-Amidobenzylalkohol, die ihn bei der Reduktion des o-Nitrobenzylalkohols mit Zn-Staub und Salzsäure in alkoholischer Lösung erhielten. Nach dem Übersättigen mit Natronlauge zogen sie mit Chloroform aus. Als ich nach

[1] B. 15, 2109 (1882).

dieser Vorschrift arbeitete, erhielt ich bei Anwendung der theoretischen Menge Salzsäure merkwürdigerweise nicht den erwarteten Amidobenzylalkohol, sondern den Azoxybenzylalkohol vom Schmelzpunkt 123°; erst ein Überschuß an Salzsäure führte zum Erfolg.

Schon Paal und Laudenheimer[1] weisen darauf hin, daß man den Amidobenzylalkohol besser mit Äther extrahiert. Gleichzeitig probieren sie aber die zuerst von Zinin[2] angewandte Reduktion von Nitrogruppen mit alkoholischem Schwefelammonium aus, ohne jedoch eine Ausbeute anzugeben. Da bei Anwendung von Zinkstaub leicht eine Überhitzung eintritt, so daß dauernd gekühlt und geschüttelt werden muß, arbeiteten Gabriel und Posner[3] mit Zinkblechstreifen, wobei sie etwa 75 % rohen o-Amidobenzylalkohol erhielten. Ich habe verschiedene Ansätze nach diesem Verfahren gemacht, ohne jedoch jemals mehr als 50 % wirklich reinen Produktes zu erhalten.

Gleiche Methode wandte später auch Auwers[4] an, der die Ausbeute als recht befriedigend bezeichnet, obwohl auch hier ein neuer Weg zur Reduktion gesucht wird, nämlich die Reduktion mit Aluminiumamalgam, die zu etwa gleichen Ergebnissen führte.

In letzter Zeit wurde abermals von v. Auwers und Frese[5] in ihrer Arbeit: „Zur Synthese labiler Acyl-Indazole", der o-Amidobenzylalkohol nach der Gabrielschen Methode dargestellt mit einer Ausbeute von 45—50 %.

Von weiteren Darstellungsmethoden seien erwähnt die Arbeit von Paal und Bodewig[6], in der über die Essigsäure- oder Benzoesäureester des o-Nitrobenzylalkohols hinweg gearbeitet wird.

---

[1] B. 25, 2968 (1892).
[2] Ann. 44, 286 (1842).
[3] B. 27, 3512 (1894).
[4] B. 37, 2260 (1904).
[5] Ann. 450, 281 (1926).
[6] B. 25, 2965 (1892).

Karl Mettler[1] schlägt einen neuen Weg ein, nämlich die Reduktion der Anthranilsäure mit Hilfe der Elektrolyse. Hierbei ergaben sich 68,8 % Rohprodukt.

Eine von Bamberger angegebene Reduktion von Agnotobenzaldehyd durch Aluminiumamalgam führte zu einem Gemisch von Anthranil und o-Amidobenzylalkohol.

Schließlich erhielten v. Braun und Kochendörfer[2] den o-Amidobenzylalkohol durch katalytische Hydrierung unter Druck bei Gegenwart von Nickelsalzen bei 115—120° aus dem o-Amidobenzaldehyd. Nähere Angaben über die Ausbeuten wurden nicht gemacht.

Ich versuchte nun im weiteren die von Béchamp[3] aufgefundene Methode, Verwendung von Eisenfeilen und Mineralsäuren, die ja zur Darstellung von Anilin technische[4] Anwendnng findet, auf den o-Nitrobenzylalkohol zu übertragen. Bei Anwendung von Salzsäure ergab sich eine Ausbeute von 42 %, während Schwefelsäure nur schlechte Ergebnisse zeitigte.

Bedeutend bessere Erfolge erzielte ich mit Zinnchlorür in Gegenwart von starker Salzsäure, welche Arbeitsmethode zuerst von Roussin[5] beschrieben wurde.

6 g o-Nitrobenzylalkohol lieferten so: 4,1 g Roh-, und 3,3 g Reinprodukt, was einer Ausbeute von 68,5 % entspricht.

Einen sehr geeigneten Weg zur Darstellung des o-Amidobenzylalkohols fand ich dann in der Anwendung von Natriumhydrosulfid, bzw. Natriumsulfid. Dieser Weg, der eine Modifikation der schon von Paal und Laudenheimer angewandten, oben erwähnten Zininschen Methode darstellt, ist bisher verhältnismäßig wenig eingeschlagen worden.

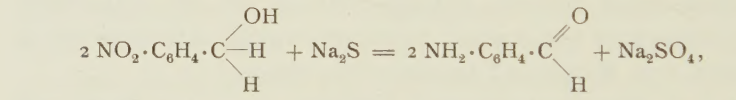
---

[1] B. **38**, 1751 (1905).
[2] C. 1923, III, 1473.
[3] Ann. **42**, 186 (1842).
[4] Caro, B. **25**, 988 (1892).
[5] Compt. rend. **52**, 797 (1861).

Die Technik hat sich dieser Methode bedient, um vornehmlich Nitrokörper der Anthrachinonreihe[1] zu reduzieren. Auch Dinitrobenzol[2] ließ sich gut in m-Nitroanilin, Dinitroazobenzol[3] in m-Diaminoazobenzol, m-Chlornitrobenzol[4] in m-Chloranilin überführen. Auf den o-Nitrobenzylalkohol angewandt erhielt ich nicht weniger als 88 % reinen Produktes. Diese Methode hat zudem den Vorteil besonderer Einfachheit, Billigkeit und Schnelligkeit.

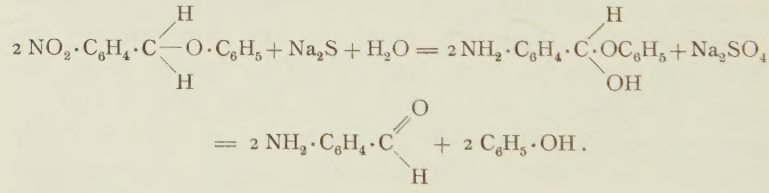
Mit diesem Verfahren setzte ich mich in gewissen Gegensatz zu den Feststellungen der Höchster Farbwerke[5]. In ihren Patentschriften zeigen diese, daß im Nitrobenzylanilin die Benzylgruppe zur Benzylidengruppe oxydiert und die Nitrogruppe gleichzeitig zur Amidogruppe reduziert wird, wenn man es der Einwirkung von Schwefelalkali unterwirft.

So ist es nach ihren Angaben ein leichtes, die Nitrobenzylalkohole, ihre Äther und Ester in Aminobenzaldehyde überzuführen. o- und p-Nitrobenzylalkohol sollen so sofort den Amidobenzaldehyd liefern, gemäß der Gleichung:



$$2\,NO_2\cdot C_6H_4\cdot C(OH)H_2 + Na_2S = 2\,NH_2\cdot C_6H_4\cdot CHO + Na_2SO_4,$$

während für die Äther und Ester Zwischenprodukte anzunehmen sind, die sofort in das Endprodukt übergehen:



$$2\,NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5 + Na_2S + H_2O = 2\,NH_2\cdot C_6H_4\cdot CH(OC_6H_5)OH + Na_2SO_4$$

$$= 2\,NH_2\cdot C_6H_4\cdot CHO + 2\,C_6H_5\cdot OH.$$

---

[1] Bayer & Co., D.R.P. 143804 (1903); R. Schmidt, B. 37, 71 (1904); Scholl, B. 43, 348 (1910).

[2] Brand, J. pr. Ch. [2] 74, 466, 467, 469 (1906).

[3] Witt und Kopetschni, B. 45, 1136 (1912).

[4] Blanksma, R. 28, 105 (1908); C. 1909, I, 1647.

[5] D.R.P. 106509, als Zusatz zu D.R.P. 99542 (1900).

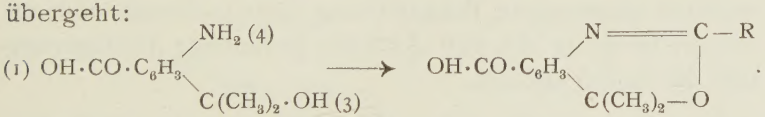
Als Beispiele angeführt sind die Umwandlungen des p-Nitrobenzylphenyläthers, des p-Nitrobenzylacetats und des o-Nitrobenzylchlorids.

Da ich annahm, daß die beschriebenen Reaktionen wohl in der p-Reihe, aber nicht in der o-Reihe glatt vor sich gingen, nahm ich die entsprechenden Umwandlungen in der o-Reihe vor. Dabei ergab sich, daß das o-Nitrobenzylchlorid wie angegeben reagierte und den bei 40° schmelzenden o-Amidobenzaldehyd bildete. Aus dem o-Nitrobenzylphenyläther erhielt ich dagegen in mehreren Ansätzen einen etwas klebrigen Körper, der ungenau bei 49—52° schmolz. Den o-Amidobenzaldehyd enthielt er nicht, da er bei einer angestellten Wasserdampfdestillation nicht mit überging, mit Bisulfit keine Doppelverbindung bildete und sich in verdünnter Salzsäure als unlöslich erwies. Offenbar liegt hier unveränderter Nitroäther vor, verunreinigt durch kleine Mengen irgendwelcher Reduktionsprodukte.

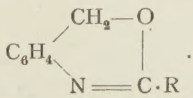
Auch Versuche mit dem o-Nitrobenzylacetat führten nicht zum o-Amidobenzaldehyd. Daß der o-Nitrobenzylalkohol selbst in anderem Sinne reagierte, wurde oben gezeigt.

Im folgenden seien nun die wichtigsten Umwandlungen, die der o-Amidobenzylalkohol erfahren hat, erwähnt:

Im Jahre 1883 machte Widmann[1] die Feststellung, daß die Amidooxypropylbenzoesäure beim Behandeln mit Säureanhydriden leicht in kondensierte Basen, die Cumazonsäuren übergeht:



Dies machte wahrscheinlich, daß der o-Amidobenzylalkohol in gleicher Weise reagieren und die Muttersubstanz der Cumazonverbindungen geben würde:



[1] B. 16, 2576 (1883).

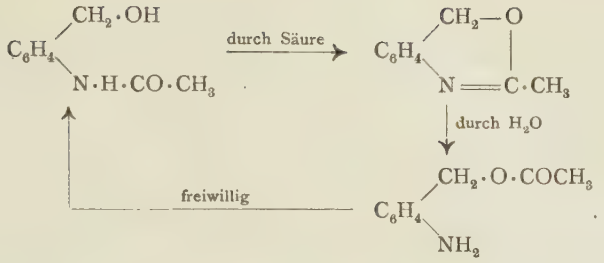
Der o-Amidobenzylalkohol verhielt sich auffallenderweise ganz anders[1]. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid trat zunächst eine Acetylgruppe in die Amidogruppe ein, beim Erwärmen wurde auch die Hydroxylgruppe besetzt, während sich beim Kochen sogar ein Triacetylderivat bildete. Beim Stehen mit verdünnter Salzsäure wurden die Acetamidogruppen verseift, ohne daß eine Wasserabspaltung erfolgte. Ließen sie das Diacetat, in wenig Salzsäure gelöst, 4 Stunden an der Luft stehen, so spaltete sich Essigsäure ab und beim Neutralisieren mit Kaliumkarbonat entstand ein gelbes Öl, das nicht identisch war mit dem bei 114° schmelzenden o-Acetamidobenzylalkohol, sondern das o-Amidobenzylacetat darstellen sollte. K. Auwers[2] stellte dann später fest, daß die freie Base der o-Acetylverbindung unbeständig ist und sich freiwillig in die isomere n-Acetylverbindung umlagert. Gleiches wurde auch für die von Paal und Bodewig[3] erhaltenen Reduktionsprodukte der o-Nitrobenzylacetate nachgewiesen.

Paal und Bodewig[4] versuchten dann ohne Erfolg die Cumazonbildung aus dem Formylester des o-Amidobenzylalkohols, bis es schließlich Auwers[5] gelang, das Cumazon aus dem N-Acetat des o-Amidobenzylalkohols durch Einwirkung von Säuren unter peinlichem Ausschluß von Wasser zu gewinnen. Die Mißerfolge der erwähnten früheren Arbeiten sind begründet durch die Gegenwart von Wasser, wodurch momentane Ringspaltung zum o-Acetat und aus diesem freiwillig die von Auwers gefundene Umlagerung zum N-Acetat erfolgt.

Auwers gibt für diese Umwandlungen folgendes Reaktionsschema an:

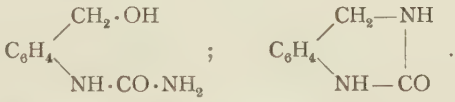
---

[1] B. 22, 1667 (1889).
[2] B. 37, 2249 (1904).
[3] B. 25, 2961 (1892).
[4] B. 25, 2965 (1892).
[5] B. 37, 2253 (1904).



Das so gefundene Cumazon erwies sich als identisch mit dem schon vorher von Gabriel und Posner[1] auf anderem Wege erhaltenen und μ-Methylphenpentoxazol genannten Produkte.

Im Jahre 1889 stellten Soederbaum und Widmann[2] eine Reihe ω-Oxytolylharnstoffe, Thioharnstoffe, sowie einige daraus zu erhaltende Anhydroverbindungen dar. Zur besseren Anschauung seien die Formeln des einfachsten Oxytolylharnstoffs, sowie seines Anhydrids, des Phendihydroacimiazins[3] angeführt:

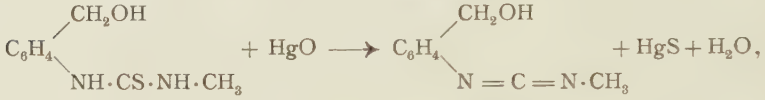


Da nun die Thioharnstoffe leichter als die Harnstoffe zu erhalten waren, versuchten obige Autoren die Thiomiazine in Miazine überzuführen[4] durch Kochen mit HgO und Wasser gemäß folgender Gleichung:

was ihnen aber nicht gelang, da sich nur nicht erstarrende, schmierige Öle ergaben. Behandelten sie dagegen die Thioharnstoffe direkt mit HgO, so erhielten sie sofort eine

[1] B. **27**, 3516 (1894).
[2] Bl. **22**, 1668 (1889).
[3] Nomenklatur siehe O. Widmann, J. pr. Ch. [2], **38**, 139ff. (1888).
[4] Bl. **22**, 2933 (1889).

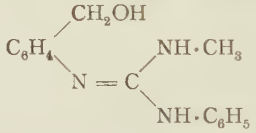
Ausscheidung von Schwefelquecksilber, aber einen unerwarteten Reaktionsverlauf. Ihre Arbeitsweise hätte zu Carbodiimidderivaten führen müssen:



doch bildete sich eine Base, die sich identisch erwies mit dem schon auf anderem Wege[1] dargestellten Phendihydroacimiazin.

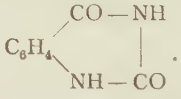
Die Verfasser nehmen an, daß das Carbodiimid unbeständig ist und sich sofort in das entsprechende Phenmiazinderivat umlagert:

ohne jedoch die Existenz des Zwischenproduktes, etwa durch seine Überführung in das Oxytolylmethylphenylguanidin:



durch Anilin nachweisen zu können.

Durch Oxydation des Phenhydroacimiazins erhielten sie den schon von P. Grieß[2] zuerst dargestellten und von W. Abt[3] näher untersuchten Benzoylenharnstoff:



Paal und Laudenheimer[4] untersuchten sodann die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf o-Amidobenzylalkohol,

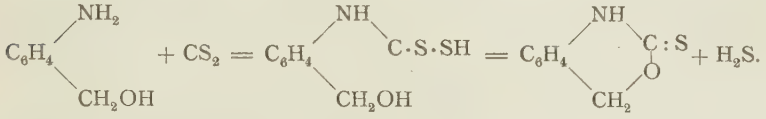
[1] Siehe a. O.

[2] B. **2**, 415 (1869); **11**, 1985 (1878).

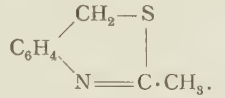
[3] J. pr. Ch. [2] **39**, 140 (1889).

[4] B. **25**, 2978 (1892).

wobei sie analog dem Thiocarbamidophenol[1] aus Schwefelkohlenstoff und o-Amidophenol das Thiocumazon erhielten:



Gabriel und Posner[2] gewannen aus dem Soederbaumschen Diacetylaminobenzylalkohol das μ-Methylphenpenthiazol:



P. Friedländer[3] gelang die Kondensation von o-Amidobenzylalkohol mit Resorcin zu o-p-Dioxy-o′-amidodiphenylmethan und mit Phloroglucin zu o-o-p-Trioxy-o′-amidophenylmethan.

Schließlich stellten v. Braun und seine Schüler[4] zahlreiche tertiäre Derivate dieses Amidoalkohols dar.

Im Jahre 1894 erschien eine Arbeit von Paal und Senninger[5] über die Einwirkung von salpetriger Säure auf den o-Amidobenzylalkohol. Bei der Diazotierung in schwefelsaurer Lösung erhielten sie beim Erwärmen auf dem Wasserbade Saligenin vom Schmelzpunkt 82°. Ich fand nun, daß vor allem die salzsaure Diazolösung außerordentlich empfindlich ist und sich schon bei 0° lebhaft zersetzt, so daß bei etwa dreistündigem Stehen bereits quantitativ Bildung des Saligenins stattgefunden hat. Den von Lederer[6] angegebenen Schmelzpunkt von 86° konnte ich bestätigen. Diese schon in der Kälte schnell vor sich gehende Umsetzung erschwert das Arbeiten bei vielen Reaktionen ganz bedeutend, da manche von ihnen erhöhte Temperaturen

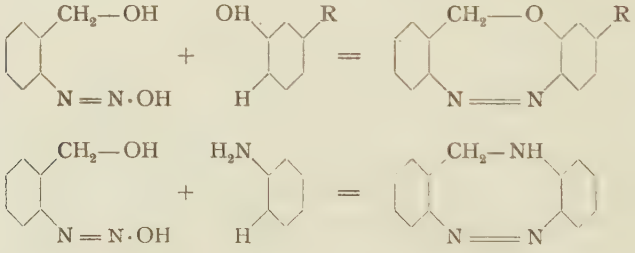
[1] B. **9**, 465 (1876).
[2] B **27**, 3512 (1894).
[3] M. **23**, 983 (1902); C. 1903, I, 288.
[4] B. **45**, 2977 (1912); **46**, 3056, 3460 (1913).
[5] B. **27**, 1084 (1894).
[6] J. pr. Ch. [2] **50**, 225 (1894).

und tropfenweises Zusammengeben der Reaktionslösungen verlangten, wodurch teilweise ganz erhebliche Verluste durch Saligeninbildung entstanden.

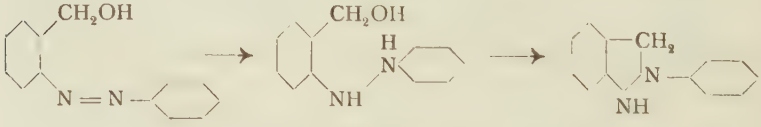
Genannte Verfasser beschränkten sich darauf, mit Resorcin, α- und β-Naphtol und Epichlorhydrin zu kuppeln. Versuche, Azofarbstoffe mit Phenol und Dimethylanilin als Komponenten zu erhalten, schlugen fehl, da sich nur harzige Produkte ergaben.

Ich beabsichtigte zunächst in vorliegender Arbeit an weiteren Beispielen die Kupplungsfähigkeit des o-Amidobenzylalkohols mit Komponenten der Benzol- und Naphtalinreihe festzustellen. Außerdem erschien es mir nicht ausgeschlossen, daß man über diese Azokörper unter ortho-Kondensation zu neuen Ringsystemen gelangen könnte, wofern man dafür sorgte, daß in Nachbarstellung zum Azostickstoff eine angriffsfähige Hydroxyl- oder Aminogruppe saß.

So mußte es möglich sein, heterozyklische 8-Ringe in folgendem Sinne zu erhalten:



Andererseits war es denkbar, durch Reduktion der Azo- zur Hydrazogruppe und nachfolgende Wasserabspaltung zu Substitutionsprodukten hydrierter Indazole zu gelangen:



Paals Angaben, wonach mit Phenol und Dimethylanilin nur harzige Produkte zu erhalten waren, konnte ich be-

stätigen. Ebenso kuppelte Salicylsäure nur unvollkommen. Verharzungen und unverbrauchtes Ausgangsmaterial waren die Ergebnisse. Es scheint mithin, daß Kuppelungen in der Benzolreihe mit Komponenten, die nur einfach substituiert sind oder zwei Substituenten in ortho-Stellung haben, zu keinen brauchbaren Körpern führen. Anders verhalten sich in m- oder p-Stellung substituierte Komponenten.

Paal und Senninger[1] hatten schon den Resorcin-o-azooxybenzylalkohol dargestellt. Als ich den Farbstoff, wie im experimentellen Teil angegeben, darstellte, erhielt ich glänzende, tiefrote Kriställchen vom Schmelzpunkt 159° bis 160°[2], wofür ich auf Grund der Analyse und des Verhaltens bei höherer Temperatur ein Monohydrat des Farbstoffes annehme.

Auch mit dem p-Toluidin kuppelt der o-Amidobenzylalkohol, wobei zuerst die zugehörige Diazoamidoverbindung entsteht, die sich aber leicht in das isomere Aminoazobenzol umlagern läßt.

In der Naphtalinreihe wurden β-Naphtol, β-Naphtylamin und 2-3-Oxynaphtoesäure mit gutem Erfolg als Kuppelungskomponenten benutzt. Nimmt man noch das von Paal und Senninger angewandte α-Naphtol hinzu, so sieht man, daß die Kuppelung in dieser Versuchsreihe durchweg glatt verläuft.

Für die weiteren Untersuchungen, nämlich die Anhydrisierungsversuche zum heterozyklischen 8-Ring, konnten selbstredend nur die Farbstoffe herangezogen werden, die eine orthoständige Hydroxyl- oder Aminogruppe trugen, also: die Resorcin-, p-Toluidin-, β-Naphtol-, β-Naphtylamin- und 2—3 Oxynaphtoesäureverbindungen.

Hierbei zeigte sich, daß die Anhydrisierung in der Benzolreihe nicht erfolgte, dagegen leicht beim β-Naphtylamin. Die Naphtole verhielten sich einer Ringbildung gegenüber

[1] B. 27, 1085 (1894).

[2] Paal und Senninger geben 170° an.

entschieden passiver, doch gelingt diese auch hier, wenn man das Wasser abspaltende Mittel länger und vor allem bei höherer Temperatur einwirken läßt. Bei Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure tritt dann gleichzeitig eine Sulfogruppe in den Kern, so daß auf diese Weise in Wasser leicht lösliche Farbstoffe entstehen.

Versuche, zu den oben erwähnten Abkömmlingen des Hydrindols zu kommen, mußten vorerst zurück gestellt werden, da es nicht gelang, die dazu erforderlichen Hydrazoverbindungen in genügend reiner Form zu erhalten.

Da bisher noch keine Versuche gemacht wurden, im o-Amidobenzylalkohol die Amidogruppe durch Schwefel zu ersetzen, schien es mir angebracht, diese Umsetzung zu versuchen.

Wie schon in der Einleitung betont, sollte auch hier der Weg über die Diazoverbindungen genommen werden.

P. Grieß[1] erwähnt schon in seinen klassischen Arbeiten über die Diazoverbindungen, daß bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff ein schwefelhaltiges, nicht weiter untersuchtes Öl ausgeschieden wird, während lebhaft Stickstoff entweicht.

Graebe und Mann[2] fanden dann, daß bei dem Grießschem Versuch in der Hauptsache Phenylsulfid neben Phenyldisulfid entsteht.

Als dann Stadler[3] auf Diazobenzolchlorid Äthylmerkaptan einwirken ließ, erhielt er fast ausschließlich Äthylphenylsulfid.

Leuckart[4] versuchte nun als erster die Anwendung von Kalium-sulfhydrat, das glatt nach der Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot N_2Cl + KSH \longrightarrow C_6H_5 \cdot SH + N_2 + KCl$$

reagieren sollte; doch es ergab sich aus dem Experiment, daß abgesehen von kleinen Mengen Merkaptan und Disulfid,

[1] Ann. **137**, 74 (1866).
[2] B. **15**, 1083 (1882).
[3] B. **17**, 2078 (1884).
[4] J. pr. Ch. [2] **41**, 182 (1890).

als Hauptprodukt Phenylsulfid resultierte. Leuckart begründet den bei Graebe, Mann, Stadler und seinen eignen Versuchen einseitig zum Phenylsulfid führenden Prozeß damit, daß in den angewandten Schwefelverbindungen der Schwefel an positive Atome bzw. Atomgruppen, wie Wasserstoff, Alalimetalle oder Alkyle gebunden sei. Einen anderen Reaktionsverlauf versprach er sich von solchen Schwefelverbindungen, die gleichzeitig ein positives und ein negatives Glied enthielten. Als solche konnten in Frage kommen:

1. Salze der unterschwefligen Säure,
2. Salze der Thiokohlensäure,
3. Salze der Dithiokohlensäure.

Bei Anwendung der beiden ersten Komponenten ergaben sich keine befriedigenden Ergebnisse. In beiden Fällen war die Ausbeute an erwartetem Thiophenol nur sehr gering, und es entstand auch hier im wesentlichen nur Phenylsulfid.

Anders verhielten sich dagegen die Salze der Dithiokohlensäure, die Xanthogenate. In ziemlich glatter Reaktion entstanden hier aromatische Xanthogensäureester, die beim Erhitzen mit Alkali leicht das Thiophenol ergaben, wobei Kohlenoxysulfid und Alkohol als Spaltprodukte entstanden:

1. $C_6H_5 \cdot N_2Cl + KS \cdot CS \cdot OC_2H_5 = C_6H_5 \cdot S \cdot CS \cdot OC_2H_5 + N_2 + KCl.$

2. $C_6H_5 \cdot S \cdot C \cdot S \cdot OC_2H_5 + KOH = C_6H_5 \cdot SK + COS + C_2H_5 \cdot OH.$

Zur Gewinnung meiner Schwefelverbindungen schlug ich beide oben dargelegten Wege ein. Es war zu erwarten, daß Schwefelalkali kein Thiophenol, sondern Sulfid, daß Kaliumxanthogenat dagegen Merkaptan bilden würde.

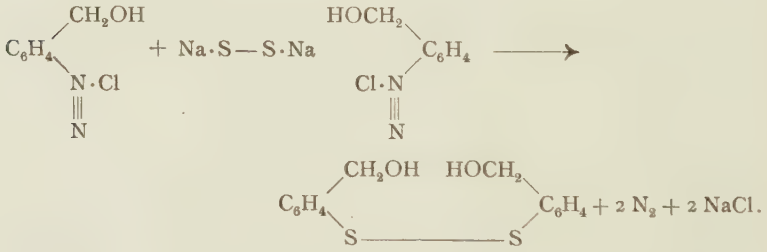
Wie aus dem experimentellen Teil ersichtlich, trifft diese sich auf Leuckartsche Anschauung stützende Annahme auf den o-Amidobenzylalkohol nicht in vollem Umfange zu. Bei Anwendung von Schwefelalkali erhielt ich nur 13 % Sulfid. Die Hauptmenge war in der alkalischen Lösung enthalten als Saligenin und Thiophenol, und zwar ergaben

sich bei der Aufarbeitung etwa 17 % Saligenin und gut 60 % durch Oxydation des freigemachten Thiophenols gewonnenen Disulfids. Nicht ganz so gute Resultate wurden mit Kaliumxanthogenat erzielt. Führte man die Reaktion, wie von Leuckart[1] angegeben, bei 70° aus, so war die Ausbeute teilweise sehr schlecht, da dann die Bildungstendenz des Saligenins zu groß wird.

Für die Zwischenkörper bei der Diazotierung mit Schwefelalkali fand ich die gleiche[2], wenn nicht gesteigerte Neigung zu explodieren wie bei den Leuckartschen Diazoverbindungen, und ich mußte mir manche Detonation gefallen lassen, ehe eine geeignete Arbeitsmethode gefunden war.

Das Thiophenol wurde charakterisiert durch die Oxydation zum Disulfid, durch die Bildung eines Bleisalzes und eines Benzoates.

Da die Oxydation des Thiophenol zum Disulfid nicht besonders gut verlief, wurde für letzteres eine andere Darstellungsmethode gesucht und gefunden in der Einwirkung von Natriumdisulfid auf die Diazoverbindung, im Sinne folgender Gleichung:



Die Umsetzung geht, wenn man die nötige Vorsicht anwendet, recht glatt und in guter Ausbeute vor sich.

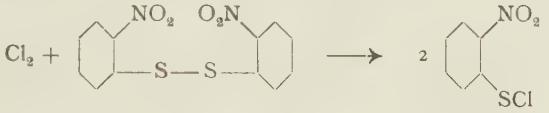
In einer Reihe von Arbeiten haben Zincke und seine Mitarbeiter die Einwirkung des Chlors auf aromatische Disulfide untersucht. Dabei kamen sie in unten zitierten Arbeiten zu übereinstimmenden Resultaten:

[1] J. pr. Ch. [2] 41, 185 (1890).

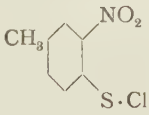
[2] Hantzsch und Freese, B. 28, 3240 (1895).

Sie fanden, daß die Art des Lösungsmediums, wie die Gegenwart von Luft und Wasser entscheidend auf den Reaktionsverlauf einwirken. Arbeiteten sie in Chloroform oder in Tetrachlorkohlenstoff, unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit, so erhielten sie aus den Disulfiden Arylschwefelchloride, deren erster Vertreter das von Zincke und Dahm[1] aus dem entsprechenden Merkaptan gewonnene p-p'-Diphenylschwefelchlorid darstellt.

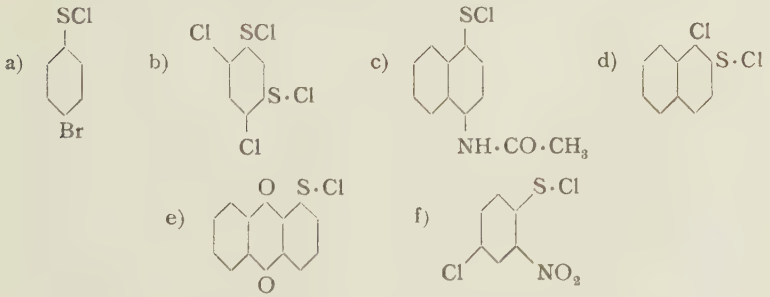
So erhielten Zincke und Farr[2] das o-Nitrophenylschwefelchlorid aus dem entsprechenden Disulfid:



Zincke und Lenhardt[3] das entsprechende para-Nitrophenylschwefelchlorid und Zincke und Röse[4] das 3-Nitrotolyl-4-schwefelchlorid[5]:



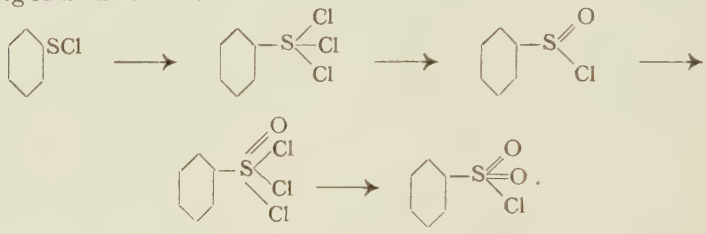
[1] B. **45**, 3457 (1912).
[2] Ann. **391**, 57 (1912).
[3] Ann. **400**, 1 (1913).
[4] Ann. **406**, 103 (1914).
[5] Weitere bearbeitete Schwefelchloride sind:



a) B. **44**, 769 (1911); b) Zincke und Krüger, B. **45**, 3463 (1912); c) B. **45**, 472 (1912); d) Eismeyer, Dissertation Marburg, 1913; e) Fries, B. **45**, 2965 (1912); f) Baeumer, Dissertation Marburg, 1914.

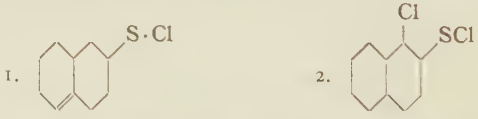
Wurde dagegen in Eisessiglösung oder bei Gegenwart von Wasser gearbeitet, so erhielten sie die Chloride der entsprechenden Sulfosäuren.

Zincke und Krüger[1] nehmen für diese Sulfochloridbildung stufenweise Addition von Chlor und Austritt von Salzsäure an, wobei der Schwefel erst 4- dann 6-wertig auftritt in folgendem Sinne:



Es ist zu beachten, daß bei der Einwirkung von Chlor auf die Disulfide der Benzolreihe niemals Kernsubstitutionen beobachtet wurden, weder bei den Schwefelchloriden noch bei den Sulfochloriden. Bei dem von Krüger beschriebenen 4-6-Dichlor-1-3-Benzoldimerkaptanchlorid[1] handelt es sich um die Einwirkung von Chlor auf das Dimerkaptan!

Zincke und Eismeyer[2] untersuchten Schwefelchloride der Naphtalinreihe. Ließen sie auf β-β'-Dinaphtalindisulfid in Chloroform Chlor einwirken, so erhielten sie das β-Naphtylschwefelchlorid (1), bei längerem Einwirken jedoch das Kernsubstitutionsprodukt (2):

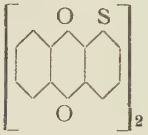


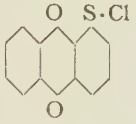
In Eisessiglösung entstand dagegen das β-Naphtylsulfochlorid, während eine Kernchlorierung auch bei stundenlangem Einleiten nicht beobachtet werden konnte.

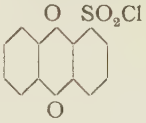
Über Schwefelchloride der Anthracenreihe hat vornehmlich Fries mit seinen Schülern gearbeitet. Beim Behandeln

[1] Inaugural-Dissertation Marburg 1911.
[2] Inaugural-Dissertation Marburg 1913.

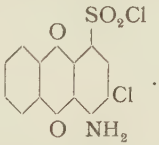
des nicht substituierten α-α'-Anthrachinoyldisulfides (1) mit Chlor erhielt er in Chloroformlösung lediglich das Schwefelchlorid[1] (2), in Eisessig das entsprechende Sulfochlorid (3):

1. 

2. 

3. 

Davon abweichend fand Grete Schürmann[2] bei der Einwirkung von Chlor auf das 4-Oxy-Anthrachinondisulfid, daß nur das Sulfochlorid entstand, gleich welches Lösungsmittel und welche Reaktionsbedingungen gewählt wurden. Gleiche Ergebnisse ergab auch die entsprechende Dimethoxyverbindung. Eine Kernchlorierung konnte bei diesen Sulfochloriden in keinem Falle erzwungen werden. Behandelte sie aber das 4-4'-Diamino-1-Anthrachinoyldisulfid mit Chlor, so entstand auch nur ein Sulfochlorid; gleichzeitig ging aber ein Chloratom in den Kern unter Bildung des 3-Chlor-4-Amido-1-Anthrachinonsulfochlorids:



Diese drei Versuchsreihen sind bisher noch nicht in Parallele gesetzt worden. Tut man dies, so sieht man, daß die Neigung zur Bildung von Schwefelchloriden mit zunehmender Zahl kondensierter Ringe abnimmt, daß die Kernchlorierung in dieser Richtung bevorzugt wird und daß allgemein die Sulfochloride einer Kernsubstitution weit größeren Widerstand entgegensetzen als die Schwefelchloride.

Es erschien mir daher höchst interessant, das Verhalten des sich vom o-Amidobenzylalkohol ableitenden o-Oxymethylphenyldisulfids gegen Chlor zu untersuchen.

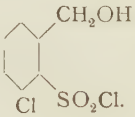
---

[1] B. **45**, 2965 (1912).

[2] Dissertation Marburg, 1914.

Nach Vorstehendem und auf Grund der bisher gemachten Erfahrungen war zu erwarten, daß die Reaktion zu dem o-Oxymethylphenylschwefelchlorid führen würde:

Das Experiment machte aber alle theoretischen Kombinationen zu nichte. Ganz gleichgültig, ob in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Eisessig, ob bei Gegenwart oder peinlichem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit gearbeitet wurde, ob die Einwirkung des Chlors 5 Minuten oder 24 Stunden dauerte, resultierte unter lebhafter Salzsäure-Gasentwicklung stets ein und dasselbe Produkt, ein im Kern chloriertes Sulfochlorid, dem ich auf Grund späterer Überlegungen die Formel:



gebe.

Dieser Reaktionsverlauf erscheint mir in zweifacher Weise abnorm zu sein,

1. darin, daß das intermediär wohl gebildete Schwefelchlorid als Benzolderivat jede nur mögliche Gelegenheit wahrnimmt, sich unter Sechswertigwerden des Schwefels zur Sulfogruppe zu oxydieren, so daß das Schwefelchlorid selbst nicht zu fassen ist, und

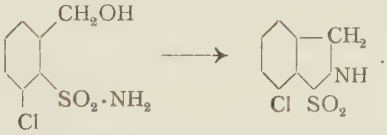
2. darin, daß eine Sulfogruppe so spielend leicht ein Chloratom in den Kern dirigiert.

Wie im experimentellen Teil gezeigt ist, waren auch Versuche, über das Chlorid hinweg zu arbeiten und unter Ausschluß aller Feuchtigkeit das Schwefelamid —S—NH_2 zu erhalten, ohne Erfolg, da sich auch hierbei die Oxydation vollzog und das Sulfamid entstand.

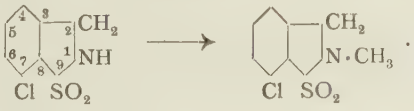
Wesentlich ist es, daß die Ausbeute in Eisessiglösung fast quantitativ war, in Chloroformlösung dagegen nur 30—35 % betrug. Gleichzeitig traten in letzterem Falle starke Verharzungen und Schmieren auf. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß die Neigung des zuerst gebildeten Schwefelchlorids in ein Sulfochlorid überzugehen, so groß ist, daß der benötigte Sauerstoff unter teilweiser Molekülvernichtung aus der Oxymethylgruppe genommen wird. Für eine Molekülzerstörung spricht außer den auftretenden Verharzungen auch der intensive Geruch nach Schwefelchlorid, der in Eisessiglösung nicht beobachtet wurde.

Das auf diese Weise gewonnene Sulfochlorid verhält sich gegen verseifende Mittel verschieden. Während verdünnte Natronlauge bei kurzem Kochen quantitativ verseift, erweist es sich gegen 60 % Schwefelsäure und Wasserdampf derart indifferent, daß in einer Wasserdampfdestilation eine bequeme Methode gefunden wurde, das Sulfochlorid in reiner Form zu gewinnen.

Gegen Amine zeigt es das erwartete Verhalten. Allerdings macht sich der Einfluß der orthoständigen Oxymethylgruppe recht bemerkbar, da die sich bildenden Amide sehr labil sind und unter Wasserabspaltung momentan Ringschluß erfolgt.



Die Neigung des offenen Sulfamids in den Ringkörper überzugehen ist so groß, daß es nur einmal durch Zufall gelang, ersteren Körper zu fassen. Er unterscheidet sich von dem Ringkörper durch seine größere Löslichkeit in Alkali. Der Imidwasserstoff des Ringkörpers ließ sich durch Behandeln mit Dimethylsulfat durch die Methylgruppe ersetzen:



Sehr labil erwies sich auch das Sulfanilid, das durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge spontan in das Phenylderivat obigen Ringkörpers übergeht:

Ein Blick auf den erhaltenen Ringkörper zeigt, daß er sich von dem bekannten Sacharinring lediglich durch die Methylengruppe unterscheidet, die den Platz der Carbonylgruppe einnimmt.

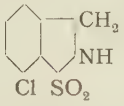
Ich nenne daher diesen Körper, in Anlehnung an die Bezeichnung o-Benzoesäuresulfinid für das Sacharin, 7-Chlor-Benzylalkoholsulfinid, wodurch auch seine Bildungsweise klar zum Ausdruck kommt. Ableitungen vom Benzothiazol bzw. Benzisothiazol waren nicht mehr möglich, da diese Bezeichnungen bereits für Verbindungen des Systems:

vergriffen sind.

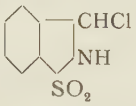
Bei der großen Ähnlichkeit des o-Benzylalkoholsulfinids mit dem Sacharin war es naheliegend, die Oxydation zum Sacharin zu versuchen, zumal im Falle des Gelinges ein Beweis für die Richtigkeit der von mir angenommenen Ringkonstellation erbracht war:

Es mußte so ein im Kern chloriertes Sacharin entstehen, das sich voraussichtlich schon durch seinen süßen Geschmack als solches charakterisieren würde. Gleichzeitig war hiermit auch die bisher noch ungelöste Frage beantwortet, ob das

beim Chlorieren des Disulfids erhaltene Chlorprodukt im Kern oder in der Seitenkette substituiert war:



oder



da für den letzteren Fall das Chlor bei der Oxydation verschwinden mußte.

Als Oxydationsmittel wandte ich Kaliumpermanganat, salpetrige Säure und Chromsäure an. Während Kaliumpermanganat zu heftig einwirkte, ergaben mir salpetrige Säure und Chromsäure einen intensiv süßen, etwas herb nachschmeckenden Körper, der sich auf Grund seiner quantitativen und qualitativen Zusammensetzung als ein im Kern chloriertes Sacharin erkennen ließ, vom Schmelzpunkt 153,5°.

Es verblieb nunmehr noch die Aufgabe, die Stellung des Halogenatoms festzulegen.

In der Literatur finden sich recht spärliche Angaben über Chlorsacharine, die sich teilweise widersprechen und noch auf eine intensivere Bearbeitung warten. Roode[1] beschreibt das 4-Chlorsacharin vom Schmelzpunkt 218°, gewonnen aus dem 4-Chlortoluol-o-sulfamid. Ein 6-Chlorsacharin fand William Davies[2] durch Umwandlung des 6-Chlor-o-sulfonylchlorids. Den Schmelzpunkt gibt er zu 210—212° an. Ein Jahr später erschien eine ganz kurze Mitteilung[3] über das 5- und 6-Chlorsacharin. Das 6-Chlorsacharin soll durch Chlorieren von o-Toluolsulfochlorid entstehen. Als Schmelzpunkt gibt man 175° an, im Gegensatz zu Davies, der 210—212° fand. Das 5-Chlorsacharin soll sich beim Behandeln von m-Chlortuluol mit Chlorsulfonsäure, durch nachheriges Amidieren und Oxydieren bilden.

---

[1] Am. 13, 229 (1891).

[2] Journ. Chem. Soc. London 119, 853; C. 111, 1005 (1921).

[3] J. H. Gerver, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 30, 236/37; C. 1922, 1, 1229.

Genauere Angaben, wie Schmelzpunkt oder Begründung für die Stellung des Halogens, fehlen.

Durch die oben zitierten Arbeiten von Roode und Davies scheinen mir die 4- und 6-Chlorsacharine mit dem Schmelzpunkt 218° bzw. 212° identifiziert zu sein. Damit fallen aber diese beiden Stellen für das in vorliegender Arbeit erhaltene Chlorsacharin aus, da ich nach wiederholtem Umkristallisieren keine Erhöhung des angegebenen Schmelzpunktes von 153,5° erreichen konnte. Es war mithin noch zu entscheiden, ob das Chlor die 5- oder 3-Stellung besetzt hielt.

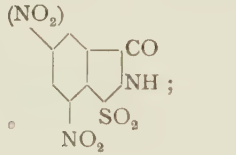
Auf eine Aufbaumethode mußte verzichtet werden, da die etwa benötigten Ausgangskörper[1] nicht bekannt waren bzw. schon hier Unklarheiten[2] über die Stellung der Substituenten herrschten.

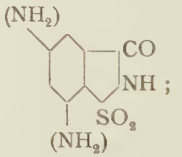
Somit verblieb als einzige Möglichkeit, das Sacharin zu einem bekannten Körper abzubauen. Hier boten sich im wesentlichen zwei Wege:

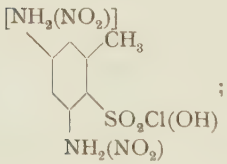
1. die Eliminierung der Sulfogruppe und
2. die Entfernung der Carboxylgruppe.

Der erste Weg war nicht gangbar, da er für beide in Frage kommenden Stellungen das gleiche Produkt, die

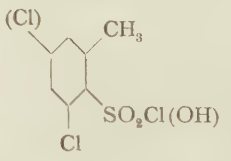
[1] Z. B.







;

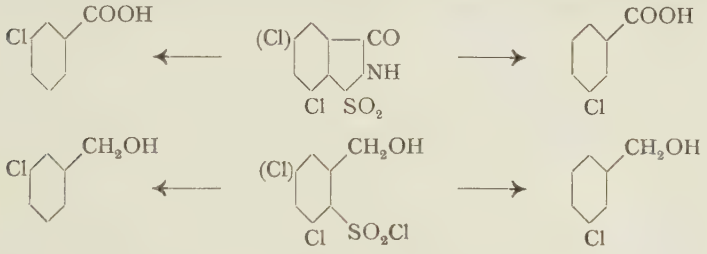


.

Auch entsprechende Benzylalkohole, die zum Konstitutionsbeweis hätten dienen können, sind unbekannt.

[2] 3-Chlor-1-Methyl-?-Sulfochlorid, Wynne, Journ. Chem. Soc. **61**, 1075 (1892); Klages und Knoevenagel, B. **27**, 3023 (1894).

m-Chlorbenzoesäure bzw. bei Anwendung des Chlorbenzylalkoholsulfochlorids den m-Chlorbenzylalkohol gegeben hätte:



Es wurden daher verschiedene Versuche unternommen, durch Oxydation des o-Oxymethylsulfochlorids, oder durch Ringspaltung des Sacharins zu der chlorierten o-Benzolsulfosäure bzw. ihrem Salze zu kommen, um dann durch Kohlensäureabspaltung eine bekannte para- oder ortho-Chlorsulfosäure zu erhalten. Ich erhielt jedoch nicht den gewünschten Körper, sondern zähe Öle, die nicht erstarren wollten und sich in Soda als unlöslich erwiesen. Somit war mir vorläufig auch dieser Weg versperrt, so daß ich wohl oder übel zu einer Kalischmelze greifen mußte, welche Methode zwar keine absolute Sicherheit bietet, aber eventuell doch Anhaltspunkte für die Stellung des Halogenatomes geben konnte.

So wurde zunächst das ?-Chlor-Benzylalkoholsulfochlorid einer vorsichtigen Kalischmelze unterworfen. Es ergaben sich farblose Kristalle vom Schmelzpunkte 116°[1], die ganz das Verhalten des hier erwarteten Produktes zeigen. Da der bekannte 5-Chlor-2-Oxybenzylalkohol bei 93° schmilzt, konnte dieser nicht vorliegen, vielmehr scheint es der 3-Chlor-2-Oxybenzylalkohol zu sein.

Als das in Frage stehende Chlorsacharin mit Kali behandelt wurde, ergab sich ein Körper vom Schmelzpunkt 170°. Sein Verhalten[1] und seine quantitative Zusammensetzung sprechen deutlich für eine Oxy-Chlorbenzoesäure. Die in

[1] Siehe experimenteller Teil.

Frage kommenden Chlorsalicylsäuren schmelzen bei 178° (3-Cl-Salicylsäure) und 172° (5-Cl-Salicylsäure).

Um die Identität mit einer von diesen Säuren festzustellen, wurde die 5-Chlorsalicylsäure nach der Vorschrift von Hübner und Brenken[1] als Vergleichspräparat dargestellt. Ein Mischschmelzpunkt mit der aus der Kalischmelze erhaltenen Chlor-Oxybenzoesäure ergab eine erhebliche Depression.

Somit mußte diese identisch mit der 3-Chlor-Salicylsäure sein, vorausgesetzt, daß die Hydroxylgruppe tatsächlich an die Stelle der Sulfogruppe getreten war und nicht etwa, wie es verschiedentlich beobachtet wurde, sich verschoben hatte.

Daß es sich nun wirklich um die gleiche Stelle handelt, daß also eine Salicylsäure vorliegt, geht nun eindeutig aus dem Verhalten der Säure Eisenchlorid gegenüber hervor.

Es ist ja bekannt, daß die o-Oxybenzoesäuren und ihre Derivate mit Eisenchlorid eine intensive rote bis blauviolette Färbung geben[2], wenn man das Reagens zu einer verdünnten, wässerigen Lösung gibt. Durch geringe Mengen freier Säuren kann diese Färbung verhindert werden.

Im Gegensatz hierzu geben die m-Oxybenzoesäuren keine Färbung[3], die p-Oxybenzoesäuren hingegen gelbe bis braune Fällungen[4].

Wie aus dem experimentellen Teil ersichtlich, gibt nun die von mir erhaltene Säure eindeutig die für o-Oxybenzoesäuren charakteristische Violettfärbung.

Schließlich möchte ich noch ein Argument beibringen, das auch zur Bekräftigung meiner Annahme dienen kann.

---

[1] B. **6**, 174 (1873).

[2] Pagliani, B. **12**, 385 (1879). Yvon, Ztschr. f. analyt. Chem. **18**, 617 (1879); Weigert, ebenda **19**, 45 (1880); Blas und Anbry, ebenda **19**, 105 (1880); Postele, ebenda **20**, 402 (1881); Girard, ebenda **22**, 277 (1883); Hantzsch und Singer, B. **30** 318 (1897).

[3] Dembey, Ann. **148**, 223 (1868).

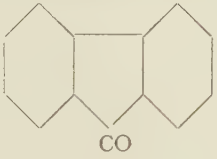
[4] Barth und Hlasiwetz, Ann. **134**, 271 (1865); Lößner, J. pr. Ch. [2] **13**, 434 und 432 (1876); Peltzer, Ann. **146**, 287 (1868).

Kehrmann veröffentlichte 1888 eine Arbeit[1] über Oximierung von Chinonen und stellte als erster den erschwerenden bzw. ganz verhindernden Einfluß der im Benzolkern in o-Stellung zum Chinon-Sauerstoff befindlichen Alkylreste oder Halogene fest.

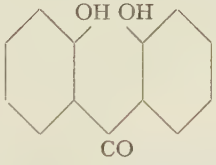
Zwei Jahre später[2] zeigte derselbe Verfasser, daß der hemmende Einfluß der o-Substituenten nicht nur bei Chinon-Oximen, sondern bei vielen Substitutions-, Kondensations- und Umlagerungserscheinungen auftritt und daß diese „sterische" Hinderung sowohl von der Raumerfüllung als von der chemischen Natur der Substituenten abhängig ist.

So ist es zu verstehen, daß der Carbonyl-Sauerstoff im Xanthon und im Diphenylketon (1) bei der Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin nicht in Reaktion tritt[3], während eine Oximierung des offenen Dioxybenzophenons (2) glatt vor sich geht:

1.



2.



In der gleichen oben zitierten Arbeit hält Kehrmann es für durchaus möglich, daß Hydroxyl-, Amino-, Carboxyl- und auch Sulfogruppen Gegenstand sterischer Hinderung sein könnten.

Victor Meyer[4] zeigte dann, wie die o-o'-disubstituierten Benzolkarbonsäuren diese Hemmung bei der Esterifizierung und umgekehrt bei der Verseifung erfahren und wie diese mit dem Atom- bzw. Molekulargewicht der benachbarten Gruppen steigt. Zur Erhärtung des letzteren sei darauf hingewiesen, daß CH_3-, OH-, Fl- die Esterbildung stark ver-

[1] B. **21**, 3315 (1888).

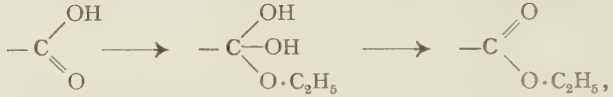
[2] B. **23**, 130 (1890); J. pr. Ch. [2] **42**, 134 (1890).

[3] Graebe, Ann. **234**, 265 (1886).

[4] B. **27**, 510 (1894); **28**, 182, 1254, 1798 (1895); **29**, 831 (1896); V. Meyer und Sudborough, B. **27**, 1580, 3146 (1894); Goldschmidt, B. 28, 3224 (1895).

zögern, daß Cl-, NO_2-, Br-, J- diese aber in vielen Fällen gänzlich verhindern.

Wegscheider[1] sucht nun auf Grund der Henryschen Anschauungen[2] des Esterifizierungsprozesses, der ja nach letzterem auf einer Anlagerung von Alkohol an die Carbonylgruppe beruht:



die Hemmung so zu erklären, daß diese Anlagerung bei diorthosubstituierten aromatischen Monokarbonsäuren durch die Raumerfüllung benachbarter Gruppen viel leichter gestört wird als der unmittelbare Wasserstoffaustausch. Dieser Ansicht schließt sich auch v. Pechmann[3] an. Für die Richtigkeit des eben entwickelten Esterifizierungsprozesses spricht auch die von Claisen[4] entdeckte Anlagerung von Natriumalkoholat an Säureester:

Als v. Pechmann gleiche Reaktion[5] auf die Ester der Benzoesäure und der Mesitylencarbonsäure übertrug, reagierte ersterer glatt, während letzterer unangegriffen blieb. Später hat man gleiche hemmende Wirkungen auch bei zweifach orthosubstituierten Nitrilen[6], Säureamiden und Säurechloriden[7] gefunden, die sich durchweg schwer verseifen lassen.

Oben habe ich bereits darauf hingewiesen, daß das von mir erhaltene Sulfochlorid einer Verseifung einen merk-

---

[1] M. **16**, 137 (1895); **18**, 629 (1897); B. **28**, 1468, 3127 (1895).

[2] B. **10**, 2042 (1877).

[3] B. **31**, 503 (1898).

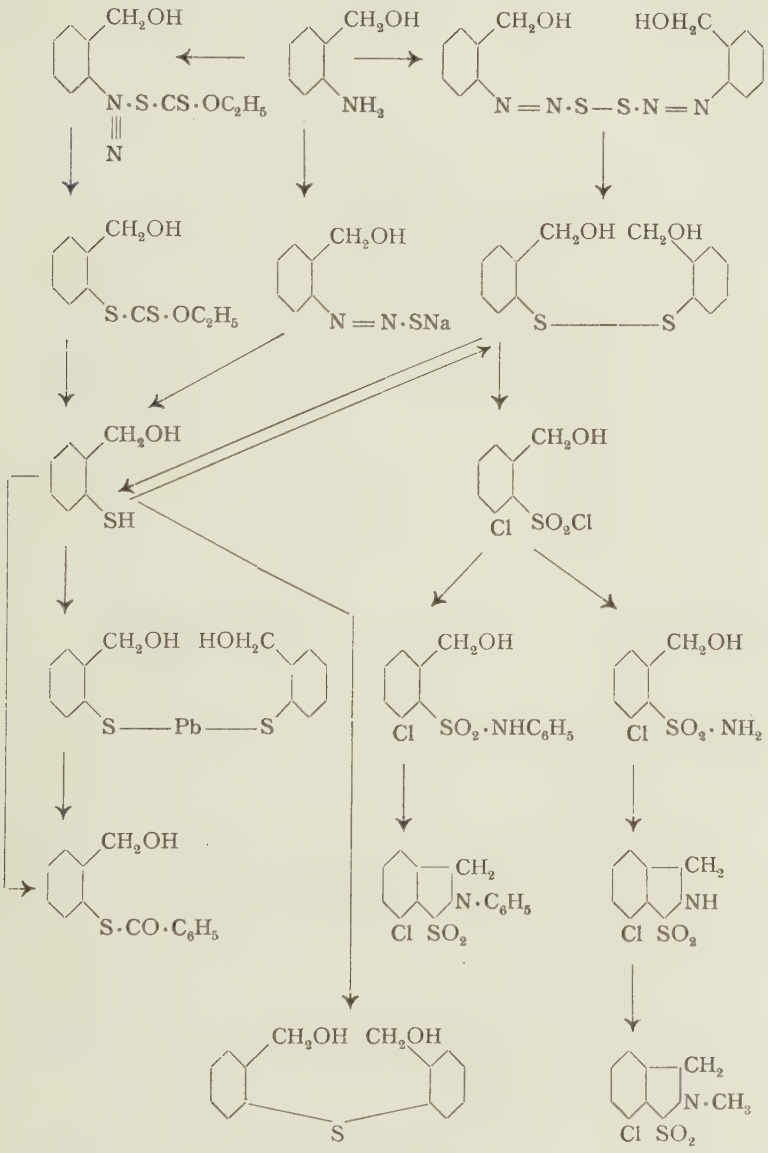
[4] B. **20**, 649 (1887).

[5] B. **31**, 503 (1898).

[6] Küster und Stallberg, Ann. **278**, 207 (1894); Cain, B. **28**, 969 (1895); V. Meyer und Erb, B. **29**, 834 Anm. (1896).

[7] Sudborough, Journ. Soc. **67**, 587, 601 (1895).

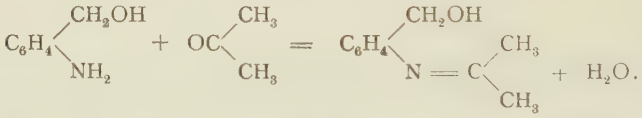
Übersicht über die sich vom o-Amidobenzylalkohol ableitenden Schwefelverbindungen.



würdig hartnäckigen Widerstand entgegensetzt. Ähnlich verhält sich das Sulfamid bei der Verseifung.

Ich glaube nun, die oben dargelegten Verhältnisse auch für das Sulfochlorid in Anspruch nehmen zu dürfen. Dann will es mir recht plausibel erscheinen, daß das Sulfochlorid schwer verseifbar ist, da ja eine Carboxylgruppe (Molekulargewicht = 45) und ein Chloratom (35,5) die Sulfogruppe einschließen und ihre sterische Hinderung geltend machen. Umgekehrt sehe ich in dieser Tatsache aber auch einen Beweis für die oben gemachte Annahme, daß das Chlor in 3- und nicht in 5-Stellung sitzt.

Paal und Laudenheimer[1] berichten über eine Reihe Kondensationsprodukte des o-Amidobenzylalkohols mit Ketonen und Aldehyden. Sie machten die Feststellung, daß der o-Amidobenzylalkohol gegen Ketone eine auffallende Widerstandsfähigkeit zeigt. Von den angewandten Ketonen Aceton, Chloraceton, Methyläthylketon, Diäthylketon, Acetessigester, Acetophenon, Benzophenon, Benzoin und Benzil reagierte einzig und allein das Aceton in glatter Weise:

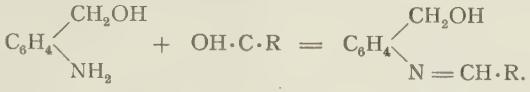


Chloraceton ergab nur schmierige Produkte, ebenso Acetessigester. Die übrigen Ketone wirkten gar nicht ein, obwohl sie auch im Einschmelzrohr bei 200° behandelt wurden. Auch wasserentziehende Mittel, wie Chlorzink, bewirkten keine Kondensation. Besonders auffallend ist, daß die Acetonhomologen nicht auf die Base einwirken, wo doch die Umsetzung des Acetons so glatt erfolgt.

Viel reaktionsfähiger erwiesen sich die Aldehyde, von denen Formaldehyd, Acetaldehyd, Chloral, Acrolein, Furfurol, Benzaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd, Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, Piperonal, Vanillin, Cuminol und Zimtaldehyd

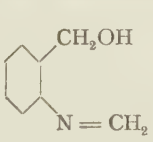
[1] B. 25, 2967 (1892).

angewandt wurden. Diese ergaben durchweg gut kristallisierte Körper in folgendem Sinne:



Nur der Formaldehyd ergab einen amorphen Körper, der nicht weiter untersucht wurde, und Furfurol und Zimtaldehyd lieferten ölige Produkte. Alle diese Kondensationsprodukte sind gegen Alkali beständig, werden aber von Mineralsäuren leicht in ihre Komponenten gespalten.

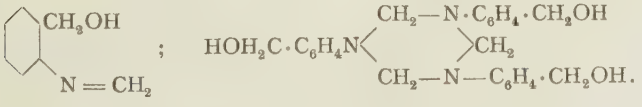
Als ich im Verlaufe dieser Arbeit Formaldehyd auf den o-Amidobenzylalkohol einwirken ließ, erhielt ich ein schwer zu reinigendes Öl, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Eine Analyse ergab Werte, die annähernd mit dem Methylenaminobenzylalkohol:



übereinstimmten.

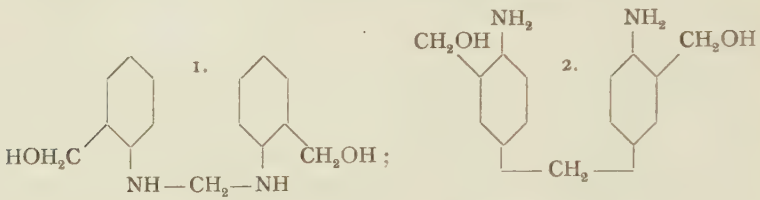
Beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure, wobei in den oben erwähnten Fällen Spaltung eintrat, resultierte ein weißer Körper vom Schmelzpunkt 169°. Eine Spaltung ist mithin nicht eingetreten, da der o-Amidobenzylalkohol bereits bei 82° schmilzt, vielmehr scheint, da der Körper die Zusammensetzung des Methylenkörpers aufweist, eine Polymerisation stattgefunden zu haben, zumal es nicht gelang, Blausäure anzulagern.

Ich glaube, daß analog dem von Tollens[1] dargestellten Anhydroformaldehydanilin in dem Öl das monomolekulare, in dem festen Körper das trimolekulare Produkt vorliegt:



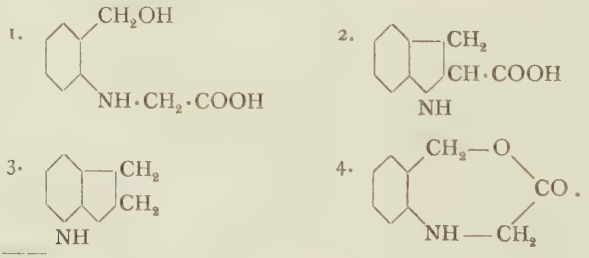
[1] B. **17**, 657; **18**, 3309 (1884).

Eine anders verlaufende Kondensation, die von Pratesi[1] zuerst beobachtet und von Eberhardt und Welter[2] genauer studiert wurde, nämlich die Bildung eines Methylendiphenyldiimids (1) bzw. eines p-Diaminophenylmethans (2):



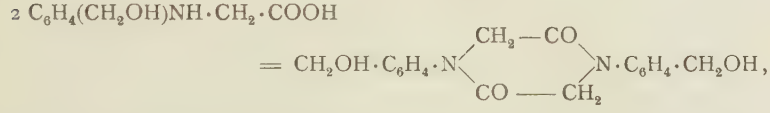
kommt meines Erachtens nicht in Frage, da ich erstens keine Versuchsbedingungen wählte, die diese Produkte entstehen lassen könnten, und zweitens die Schwerlöslichkeit des vorliegenden Körpers in Alkohol gegen 1., die Unlöslichkeit in verdünnter Salzsäure gegen 2. sprechen.

Anschließend an diese Versuche ließ ich Monochloressigsäure auf den o-Amidobenzylalkohol einwirken. Analog der Phenylglycinsynthese aus Anilin und Monochloressigsäure war zu erwarten, daß auch hier die Aminogruppe angegriffen und ein o-Oxymethylphenylglycin (1) entstehen würde. Aus diesem konnte sich dann unter o-Ringkondensation eine Hydroindolcarbonsäure (2) und weiter das Hydrindol (3) selbst bilden. Andererseits lag es nicht außer dem Bereich der Möglichkeit, daß sich die Carbonylgruppe an der Ringbildung beteiligte, so daß ein heterozyklischer 7-Ring (4) entstand:



[1] Gazz. Chim. **14**, 351 (1884).
[2] B. **27**, 1804 (1894).

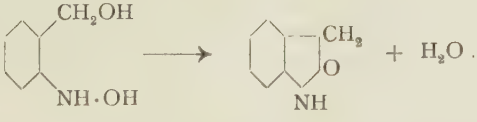
Bei meinen Versuchen ergab sich regelmäßig ein braunes Öl, das in der Kälte zu einem spröden, glasigen Körper erstarrte, der sich außer in konzentrierten Säuren in sämtlichen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln als unlöslich erwies. Der Schmelzpunkt des stark verunreinigten, vielleicht nicht einheitlichen Produktes lag bei 140°. Die Eigenschaften dieses Körpers schließen die Phenylessigsäure, die Hydrindolcarbonsäure und das Hydrindol selbst aus. Ob es sich um das Produkt (4) handelt, konnte nicht festgestellt werden, da es nicht gelang, einen analysenreinen Körper zu erhalten. Die Bildung eines Peperazinderivates im Sinne folgender Gleichung:



an die man schließlich auch denken könnte, ist nicht wahrscheinlich, da diese Umwandlung allgemein erst bei schärferen Bedingungen eintritt, wie Zugabe von Essigsäureanhydrid oder Erhitzen auf höhere Temperatur.

Daß es nicht gelang, durch Anlagerung von Blausäure an das Anhydroformaldehydanilin zu dem Nitril der gesuchten Phenylessigsäure zu kommen, wurde schon oben gesagt.

Einem weiteren Versuch, zu einem o-Ringschluß zu gelangen, sollte der zuerst von Bamberger[1] dargestellte o-Hydroxylaminobenzylalkohol dienen. Es war ja möglich, daß unter der Einwirkung wasserabspaltender Medien in folgendem Sinne Ringbildung eintrat:

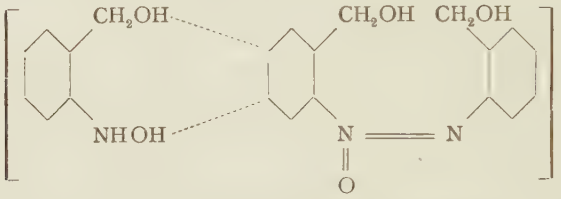


Bei mehreren Ansätzen, die ich genau nach Bambergers Vorschrift machte, erhielt ich seltsamerweise nicht das von

[1] B. 36, 836 (1903).

ihm beschriebene Hydroxylaminderivat vom Schmelzpunkt 104,2 — 104,7°, sondern einen schön ausgebildeten Körper, der in glänzenden Kristallen, manchmal in Blättchen, manchmal in Nadeln auskristallisierte mit dem Schmelzpunkt 84°.

Die Analyse stimmt genau für eine Molekularverbindung, die ich wie folgt formulieren möchte:



Daß es sich um einen reinen, wohldefinierten Körper handelt, zeigt die Tatsache, daß sich der Schmelzpunkt durch längeres Umkristallisieren nicht mehr erhöhte und daß ein Mischschmelzpunkt aus zwei Ansätzen (dazu Blättchen und Nadeln) exakt bei 84° lag und keine Depression ergab. Die verschiedene Kristallform scheint daher zu rühren, daß die Komponente[1], die zuerst in Spuren auskristallisiert, impfend wirkt und gleichzeitig die Kristallform bestimmt. Der Körper ist ziemlich labil und lagert sich an der Luft schnell zu dem Azoxybenzylalkohol um. Es sei noch gesagt, daß der bei 84° schmelzende Körper einmal isoliert werden konnte, als ich äquimolekulare Mengen reinen o-Hydroxylaminobenzylalkohols und Azoxybenzylalkohols zusammen schmolz.

Versuche, die oben angedeutete Ringbildung zu erreichen, mißlangen; es ergaben sich die Leukoverbindungen von Indaminen und Indophenolen, die durch Luftoxydation in die Farbstoffe selbst übergingen.

---

[1] o-Hydroxylaminobenzylalkohol kristallisiert in Blättchen, Azoxybenzylalkohol in Nadeln.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial für meine Arbeit diente mir der o-Amidobenzylalkohol, der durch Reduktion aus dem o-Nitrobenzylalkohol dargestellt wurde.

o-Amidobenzylalkohol aus o-Nitro-benzylalkohol.

1. Nach Friedländer und Henriques[1].

5 g o-Nitrobenzylalkohol wurden, wie in der Vorschrift angegeben, mit Zink und Salzsäure reduziert. Es trat sofort unter Erwärmen lebhafte Reaktion ein, so daß Kühlung in Eiswasser notwendig wurde. Nach beendeter Reaktion wurde abfiltriert, mit überschüssiger Natronlauge versetzt und mit Chloroform ausgezogen. Es ergaben sich kleine, gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 117/119°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol lag der Schmelzpunkt konstant bei 123°. Aus verdünntem Alkohol kristallisierten Nadeln von 4—5 cm Länge. Der Körper war unlöslich in Säuren und erwies sich als o-Azoxybenzylalkohol.

2.

7,6 g o-Nitrobenzylalkohol wurden in Alkohol gelöst und unter Eiskühlung portionsweise mit 13 g Zinkstaub und 14 g Salzsäure versetzt. Es wurde sodann wie in Ansatz 1 aufgearbeitet, nur nahm man statt Chloroform Äther[2]. Die Ausbeute war ziemlich schlecht.

---

[1] B. **15**, 2109 (1882).
[2] B. **25**, 2968 (1892).

3. Nach Gabriel und Posner[1].

Es wurde genau nach Vorschrift gearbeitet. Die Ausbeute betrug etwa 50% der Theorie reinen Produktes.

4. Reduktion mit Eisen in HCl-Lösung.

6 g o-Nitrobenzylalkohol wurden in 24 ccm Alkohol gelöst, mit 30 ccm Salzsäure (d = 1,19) versetzt und durch Zugabe von 8 g Eisenstaub, viertelstündlich 2 g, reduziert. Von dem unverbrauchten Eisen und ausgeschiedenen Eisenchlorid wurde abfiltriert und das in Lösung befindliche Eisen mit konzentriertem Ammoniak als Hydroxyd gefällt. Man filtrierte heiß ab und behandelte zweimal mit Äther. Aus diesem ergaben sich 42% o-Amidobenzylalkohol vom Schmelzpunkt 82°.

5. Reduktion mit Eisen in H_2SO_4-Lösung.

5 g o-Nitrobenzylalkohol wurden in wenig Alkohol gelöst, mit 12 ccm konzentrierter Schwefelsäure (auf 24 ccm verdünnt) und 6 g Eisenstaub langsam versetzt. Nach der Reduktion, die nicht besonders lebhaft verlief, filtrierte man nach etwa vierstündigem Stehen vom ausgeschiedenen Eisensulfat ab und befreite vom Alkohol. Hierbei schied sich ein braunes Harzprodukt ab. Aus dem mit konzentriertem Ammoniak alkalisch gemachten Filtrat ergab sich nach dem Ausäthern eine schlechte Ausbeute.

6. Reduktion mit Zinnchlorür in konzentrierter HCl.

6 g Nitroalkohol wurden langsam zu einer Lösung von 30 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in 25 ccm konzentrierter Salzsäure gegeben. Der Nitrobenzylalkohol ging unter Erwärmen allmählich in Lösung. Nach dem Erkalten wurde mit konzentrierter Natronlauge übersättigt und bis zur Auflösung des ausgeschiedenen Kochsalzes mit Wasser verdünnt. Beim Extrahieren mit Äther ergaben sich 4,1 g Rohprodukt vom

[1] B. 27, 3512 (1894).

Schmelzpunkt 61°. Diesem Produkt war noch etwas unreduzierter Nitroalkohol beigemischt, der durch Lösen in verdünnter Salzsäure abgetrennt wurde. Ausbeute an reinem Produkt 3,3 g = 68,5%.

7. Reduktion mit Natriumhydrosulfid.

7,6 g Nitroalkohol wurden in eine Lösung von 12 g kristallisiertem Natriumsulfid in 15 ccm Wasser, das man mit Schwefelwasserstoff sättigte, eingetragen. Es tritt von selbst unter Erwärmen Reaktion ein. Die anfangs schon rote Lösung färbt sich braun. Beim Erkalten kristallisierten 4,9 g fast reinen Produktes aus. Aus der Mutterlauge ergaben sich noch 0,9 g Substanz. Einmaliges Umkristallisieren aus Benzol ergab den reinen Amidobenzylalkohol. Ausbeute = 88,5%. Nahm man 15 g Natriumsulfid und 3,5 g Schwefel, so betrug die Ausbeute etwa 80%.

o-Nitrobenzylphenyläther[1].

20 g o-Nitrobenzylchlorid, 12 g Phenol und 7 g Ätzkali werden in 70 ccm Alkohol gelöst und 3 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten scheiden sich hellgelbe Kristalle ab. Diese werden auf Ton abgepreßt, mit verdünntem Alkohol und mit Wasser gewaschen und aus Wasser umkristallisiert. Es ergeben sich weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 63° (Ausbeute 21,5 g = 80%.)

Reduktion des Nitroäthers mit Natriumsulfid[2].

1. 5 g o-Nitrophenyläther werden in eine Lösung von 6 g Natriumsulfid und 1,5 g Schwefel in Wasser eingetragen und 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Es ergibt sich

[1] Thiele und Dimroth, Ann. 205, 113 (1880).
[2] D.R.P. 106509 (1900).

eine gelbe Lösung, in der dicke Öltropfen schwimmen Beim Erkalten erstarren diese und geben einen gelbbraunen Körper, der aus verdünntem Alkohol umkristallisiert bei 63° schmilzt. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial ergibt keine Depression.

2. In einem Rundkolben, der mit Rückflußkühler versehen ist, werden 4,5 g o-Nitrobenzylphenyläther in siedendem Alkohol gelöst; sodann gibt man langsam eine Lösung von 5 g Natriumsulfid und 1,2 g Schwefel in 6 ccm Wasser zu, so daß die Flüssigkeit in stetem Sieden bleibt. Nachdem diese Lösung 2 Stunden gekocht hat, läßt man erkalten. wobei Nadeln auskristallisieren. Man destilliert den Alkohol auf dem Wasserbade ab, wäscht den Rückstand zur Entfernung anorganischer Substanzen (Natriumsulfat) mit Wasser aus und kristallisiert aus Alkohol um. Es ergibt sich ein klebriger Körper, der einen ungenauen Schmelzpunkt (49° bis 52°) hat. Der erwartete o-Amidobenzaldehyd liegt nicht vor, da dieser schon bei 40° schmilzt. Zudem bildet er keine Doppelverbindung mit Bisulfit, ist nicht mit Wasserdämpfen flüchtig und unlöslich in verdünnter Salzsäure.

Wahrscheinlich handelt es sich um Ausgangsmaterial, das durch geringe Mengen irgendwelcher Reduktionsprodukte verunreinigt ist.

o-Nitrobenzylacetat.

7,6 g o-Nitrobenzylalkohol werden mit einem Überschuß (7,5 g) Essigsäureanhydrid 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird bis zur Neutralisation mit verdünnter Natronlauge versetzt und ausgeäthert. Man erhält so 6 g = 84 % Ausbeute. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther schmilzt das Produkt bei 36°[1].

---

[1] Paal und Bodewig, B. 25, 2962 (1892), stellten das Acetat aus dem o-Nitrobenzylchlorid durch Einwirkung von Natriumacetat dar.

Reduktion des Acetates.

5 g o-Nitrobenzylacetat werden in 25 ccm Alkohol gelöst und unter Rückfluß erhitzt. Dann gibt man 6 g kristallisiertes Natriumsulfid, 1,5 g Schwefel und 1 g Ätznatron in 15 g Wasser gelöst langsam zu. Die Flüssigkeit soll dabei am Sieden bleiben. Man erhitzt noch einige Zeit, destilliert den Alkohol ab und wäscht mit Wasser aus. Es hinterbleibt ein stark verunreinigter Körper, der nur teilweise in verdünnten Säuren löslich und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist.

o-Aminobenzaldehyd aus o-Nitrobenzylchlorid.

17,2 g o-Nitrobenzylchlorid werden mit einer Lösung von 24 g kristallisiertem Natriumsulfid, 6 g Schwefel und 4 g Ätznatron in 100 g Wasser 3 Stunden unter öfterem Schütteln auf dem Wasserbade unter Rückfluß erwärmt. Durch eine Wasserdampfdestillation ergibt sich der o-Amidobenzaldehyd in guter Ausbeute.

Diazotierung des o-Amidobenzylalkohols.

5 g o-Amidobenzylalkohol werden in 10 ccm konzentrierter Salzsäure, auf 100 ccm mit Wasser verdünnt, gelöst. Diese Lösung kühlt man in einer Kältemischung auf -3^0 ab und diazotiert mit 4 g Natriumnitrit (in 20 ccm Wasser gelöst) bis zur dauernden Blaufärbung von Jodstärkepapier.

Die so erhaltene Diazolösung ist sehr empfindlich, da bereits bei 0^0 eine lebhafte Stickstoffentwicklung einsetzt, was sonst unter diesen Temperaturbedingungen nicht der Fall zu sein pflegt. Nach etwa dreistündigem Stehen ist die Reaktion zu Ende. Zur Gewinnung des entstandenen Körpers äthert man mehrmals aus, trocknet über Natriumsulfat und erhält nach dem Abdestillieren des Äthers ein dunkelrotes Öl, das bei längerem Stehen[1] kristallin erstarrt.

[1] Bei vorliegendem Versuch war vollkommene Kristallisation nach 24 Stunden eingetreten.

Durch Umkristallisieren aus Benzol erhält man glänzende Blättchen von zart rosa Farbe mit dem Schmelzpunkt 86°. Der Körper ist löslich in verdünnten Alkalien, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol mit roter Farbe, unlöslich in verdünnten Säuren.

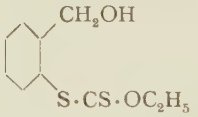
Analyse:

0,0744 g Substanz; 0,1851 g CO_2; 0,0422 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_8O_2$: C = 67,7 %; H = 6,45 %.
Gefunden: C = 67,8 %; H = 6,29 %.

Es liegt also Saligenin vor. Ein Mischschmelzpunkt mit reinem Saligenin ergab keine Depression. Der gewonnene Körper zeigt auch die für Saligenin charakteristische rote Färbung in konzentrierter Schwefelsäure. Die Ausbeuten sind fast quantitativ.

Xanthogensäureester.

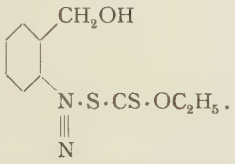


Zur Darstellung dieses Esters benutzte ich im Prinzip die von Leuckart angegebene Methode[1].

6,1 g o-Amidobenzylalkohol werden wie oben angegeben diazotiert. In die auf 0° gehaltene Lösung trägt man sehr vorsichtig eine Lösung von 8 g Kaliumxanthogenat ein. Mit Zugabe eines jedens Tropfens bildet sich eine gelbe, milchige Ausscheidung, die an der Oberfläche bald zu gelblichen Kristallen erstarrt. Dieser Körper erwies sich als überaus unbeständig, und Versuche, ihn zu isolieren, mißglückten, da er schon bei 3° explosionsartig zerfiel, unter Austritt von Stickstoff, wobei ein rotbraunes Öl entstand.

[1] J. pr. Ch. [2] 41, 184 (1890).

Bei dem gelben Körper handelt es sich augenscheinlich um das Zwischenprodukt:



Durch dauerndes Umrühren sucht man den Diazokörper in der Flüssigkeit zu verteilen und die Stickstoffentwicklung bei tiefer Temperatur zu erleichtern. Dann läßt man die Temperatur langsam auf 15° ansteigen bis die Gasentwicklung nachläßt. Unvorsichtiges Arbeiten führt hier leicht zu weitergehenden Zersetzungen und Verharzungen. Das schwere, rotbraune Öl setzt sich am Boden ab und kann leicht von der überstehenden Flüssigkeit getrennt werden. Um das mitentstandene Saligenin zu entfernen, nimmt man in Äther auf und wäscht die ätherische Lösung gründlich mit verdünnter Natronlauge, sodann mit Salzsäure und schließlich mit Wasser. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert, wobei ein dunkelrotes Öl mit indifferenten Eigenschaften hinterbleibt, das man weiterhin im Vakuumexsikkator trocknet. Eine genauere Charakterisierung des Esters durch Bestimmung des Siedepunktes war nicht möglich, da, wie bereits Leuckart[1] bei seinen Körpern angibt, bei der Destillation Spaltung eintritt. Die Ausbeute an getrocknetem Produkt betrug 62 %.

Analyse:

0,0738 g Substanz: 0,1664 g CO_2; 0,0421 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2S_2$: C = 61,23 %; H = 6,12 %.

Gefunden: C = 61,5 %; H = 6,39 %.

1-Oxymethyl-2-thiophenol.

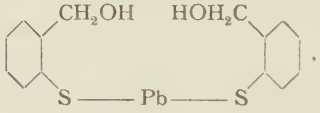
10 g des oben beschriebenen Xanthogensäureesters werden in 50 ccm Äthylalkohol gelöst und nach Zugabe von 8 g festem Ätzkali und etwas Zinkstaub zur Vermeidung einer

[1] J. pr. Chem. [2] 41, 184 (1890).

Oxydation solange unter Rückfluß gekocht, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser völlig klar bleibt, wozu etwa eine Stunde benötigt wird.

Der nach dem Abdestillieren des Alkohols verbleibende Rückstand von festem Natriumthiophenolat wird in Wasser aufgenommen, von Zink und anderem abfiltriert und dann zur Abscheidung des freien Tiophenols mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Das Thiophenol ist sehr unbeständig und unterliegt leicht oxydativen Einflüssen. Schon eine Wasserdampfdestillation unter Zusatz von Zinkstaub, zur Vermeidung einer Oxydation, die einer Reinigung des Roh-Thiophenols dienen sollte, ergab harzige und in Natronlauge unlösliche Produkte, unter denen das später zu beschreibende Disulfid nachgewiesen werden konnte. Das rohe Thiophenol wurde als solches charakterisiert durch Bildung des Bleisalzes, durch Oxydation zum Disulfid und durch Darstellung des Benzoates. Von einer Analyse mußte Abstand genommen werden.

Bleisalz des Thiophenols.



5 g Natriumthiophenolat werden in Wasser gelöst, filtriert und mit der theoretischen Menge Bleiacetat versetzt. Gibt man nun langsam verdünnte Essigsäure zu, so erhält man das Bleisalz als schönen gelben bis orange-roten Niederschlag. Der gleiche Körper wurde aus alkoholischer Lösung erhalten. Beim Stehen an der Luft färbt sich das Bleisalz etwas dunkler[1].

Analyse:

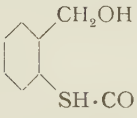
0,1274 g Substanz; 0,0797 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2S_2Pb$: 42,68 % Pb.

Gefunden: 42,74 % Pb.

[1] Gleiche Beobachtung machte G. Schecker mit dem Bleisalz des Thiohydrochinons, J. pr. Ch. [2] 41, 194 (1890).

Benzoat des Thiophenols.



3,2 g Natriumthiophenolat werden in etwas Wasser gelöst und mit Alkali und 3 g Benzoylchlorid versetzt.

Nach kurzem Erhitzen und heftigem Schütteln scheidet sich ein Öl aus, das beim Reiben mit dem Glasstab erstarrt. Nach dem Absaugen auf der Nutsche kristallisiert man aus verdünntem Alkohol um und erhält schöne glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 125—126°. Der so erhaltene Körper ist schwer löslich in heißem Wasser und Äther, leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, unlöslich in Laugen und verdünnten Säuren. Es liegt in diesem Produkt das Monobenzoat vor, wie sich aus einer Molekulargewichtsbestimmung und aus der quantitativen Analyse ergibt:

Molekulargewichtsbestimmung[1]:

0,0082 g Substanz; 0,1212 g Kampfer; $\Delta = 10{,}8°$.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2S$: M = 244.
Gefunden: M = 250,6.

Das Dibenzoat: $C_{21}H_{16}O_3S$ würde den Wert M = 348 verlangen.

Analyse:

0,0972 g Substanz; 0,2451 g CO_2; 0,0438 g H_2O.

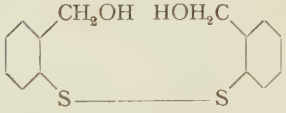
Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2S$: C = 68,88 %; H = 4,92 %.
Gefunden: C = 68,79 %; H = 5,04 %.

Daß die Benzoylgruppe am Schwefel und nicht an der Oxymethylgruppe haftet, ergibt sich ohne weiteres daraus, daß das Benzoat kein Bleisalz mehr bildet und bei der Luftoxydation nicht in das Disulfid übergeht.

---

[1] Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden nach Rast ausgeführt, wobei die besten Erfahrungen gemacht wurden; Ber. **55**, 1051, 3727 (1922).

o-Oxymethyldisulfid.



3 g freies Thiophenol werden in Ammoniak-Alkohol gelöst und durch Einleiten eines Luftstromes der Luftoxydation unterworfen. Allmählich scheidet sich ein gelber, in Alkali und Säure unlöslicher Niederschlag ab, der aber durch gleichzeitiges Auftreten von Schmieren und Verharzungen verunreinigt wird. Weit bessere Ergebnisse werden durch kräftiges Schütteln mit einer Eisenchloridlösung oder mit Wasserstoffsuperoxyd erzielt. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und gut getrocknet. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther ergibt sich ein farbloser Körper vom Schmelzpunkt 144°. Die Ausbeute ist ziemlich schlecht. Das Disulfid ist unlöslich in verdünnten Laugen und Säuren, schwer löslich in heißem Wasser und in Chloroform, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Äther, Alkohol und Benzol.

Molekulargewichtsbestimmung:

0,0116 g Substanz; 0,1073 g Kampfer; $\Delta = 15{,}5°$.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2S_2$: M = 278.

Gefunden: M = 279.

Analyse:

0,1718 g Substanz; 0,2890 g $BaSO_4$.

Berechnet: S = 23,1 %.

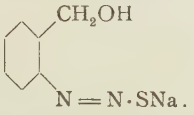
Gefunden: S = 23,0 %.

Einwirkung von Na-Sulfid auf den salzsauren Diazobenzylalkohol.

5 g o-Amidobenzylalkohol werden diazotiert. Zu der auf −5° abgekühlten Lösung gibt man langsam die berechnete Natriumsulfidlösung.

Sofort scheidet sich ein intensiv rot gefärbter, kristalliner Körper aus, der sich an der Oberfläche augenblicklich unter

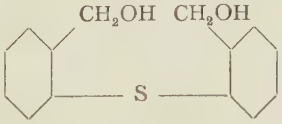
heftiger Detonation und Bildung harziger Massen zersetzt. Bei diesem roten Zwischenprodukt handelt es sich wohl um das Natriumsalz der Diazoverbindung folgender Struktur:



Es teilt mit der oben besprochenen Xanthogenverbindung die sehr explosive Eigenschaft, die größer als bei sonstigen Diazoverbindungen zu sein scheint, da sie schon bei 0° in wässeriger Lösung in Erscheinung tritt. Versuche, diese Verbindung zu isolieren, scheiterten verständlicherweise an seiner großen Unbeständigkeit.

Einwirkung von salzsaurer Diazolösung auf einen Überschuß von Natriumsulfid.

Man gibt tropfenweise eine wie oben bereitete Diazolösung zu einer auf 0° abgekühlten, wässerigen Lösung der 1½fachen theoretischen Menge Natriumsulfid. Bei Zugabe eines jeden Tropfens fällt im ersten Augenblick der rote Zwischenkörper, der sich aber sofort unter Stickstoffabgabe zersetzt. Durch dauerndes Rühren sorgt man für eine gleichmäßige Gasentwicklung. Mit der Zersetzung des Zwischenkörpers nimmt die Lösung eine gelbrote Farbe an, die von den gebildeten Natriumsalzen des Saligenins und Thiophenols herrühren, während ein gelber Niederschlag ausfällt, der nach zwölfstündigem Stehen abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wird. Aus Benzol ergeben sich schließlich Kristalle vom Schmelzpukt 164°. Bei diesem Körper handelt es sich um das o-Oxymethyldiphenylsulfid:



die Ausbeute beträgt 0,6 g = 13 %.

Molekulargewichtsbestimmung:
0,0888 g Substanz; 0,118 g Kampfer; $\Delta = 12^0$.
Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2S$: M = 246.
Gefunden: M = 251.

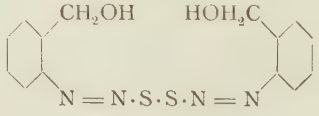
Analyse:
0,1874 g Substanz; 0,4683 g CO_2; 0,0961 g H_2O.
0,2107 g Substanz; 0,2036 g $BaSO_4$.
Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2S$: C = 68,32 %; H = 5,69 %; S = 13,03 %.
Gefunden: C = 68,17 %; H = 5,74 %; S = 13,27 %.

Das Filtrat enthält die Hauptmenge des Reaktionsproduktes, das Thiophenol und das Saligenin. Über das Thiophenol wurde hinweg gearbeitet und sofort das Disulfid gewonnen, wie folgt:

Man säuert das Filtrat mit verdünnter Salzsäure an und oxydiert das ausgeschiedene Thiophenol mit Eisenchlorid oder Wasserstoffsuperoxyd bis keine weitere Fällung mehr eintritt. Disulfid und Saligenin werden sodann in Äther aufgenommen und letzteres durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge abgetrennt. Der Ätherrückstand wird aus Benzol umkristallisiert, wobei sich kleine, rein weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 144° ergeben. Ein Mischschmelzpunkt mit dem über das Xanthogenat erhaltenen Disulfid zeigt keine Depression. Die Ausbeute beträgt 3,4 g = 60,6 %, bezogen auf angewandtes Ausgangsmaterial. Aus der alkalischen Lösung ergeben sich etwa 17 % Saligenin.

Einwirkung von Natriumdisulfid auf das o-Oxymethyldiazoniumchlorid.

In eine wässerige, auf 0° abgekühlte Lösung von 4 g Natriumsulfid und 1,5 g Schwefel trägt man unter Rühren sehr langsam eine gut gekühlte Lösung diazotierten Amidobenzylalkohols ein. Es scheidet sich hierbei ein hellroter Zwischenkörper, wohl die Bisdiazoverbindung:



an der Oberfläche ab. Diese Verbindung erweist sich als viel stabiler als die entsprechenden Diazoverbindungen. Erst in der Wärme und beim Behandeln mit verdünnter Natronlauge tritt Zersetzung ein unter teilweisem Verschmieren. Sie konnte einmal 48 Stunden sich selbst überlassen werden, ohne irgend eine Umsetzung zu erfahren. Eine anfängliche Stickstoffentwicklung rührt von der Bildung des Saligenins her.

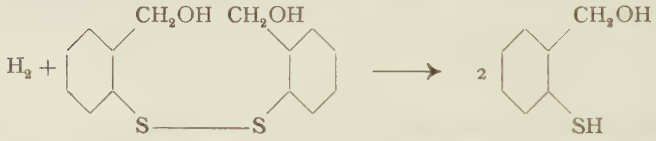
Merkwürdigerweise zerfiel der Körper bei anderer Gelegenheit unter heftiger Detonation und Zertrümmerung des Gefäßes, nachdem er bereits über 10 Stunden regungslos auf dem Wasser gelegen hatte. Um die Zersetzung des Bisdiazokörpers gefahrlos vorzunehmen, trägt man ihn langsam in siedendes Wasser ein. Unter starker, aber ruhiger Stickstoffentwicklung fällt ein hellgelber Niederschlag, der aus Benzol umkristallisiert mit dem Disulfid vom Schmelzpunkt 144° identisch ist.

Einwirkung von o-Oxymethyldiazoniumchlorid auf Natriumdisulfid bei Gegenwart von Alkali.

12 g o-Amidobenzylalkohol werden in 20 ccm konzentrierter Salzsäure (auf 200 ccm verdünnt) gelöst und abgekühlt. Inzwischen schmilzt man 12 g kristallisiertes Natriumsulfid und 4 g fein gepulverten Schwefel in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zusammen, verdünnt mit 60 ccm Wasser und filtriert in ein Becherglas. Erst dann diazotiert man den Amidoalkohol bei 0° und gibt diese Lösung tropfenweise zu der mit etwas Natronlauge versetzten Natriumdisulfid-Lösung. Letztere soll Zimmertemperatur (etwa 17°) haben, erstere auf etwa 2° abgekühlt sein. Das Disulfid fällt nun unter lebhafter Gasentwicklung als gelber Niederschlag aus, der zuerst durch beigemengte Zwischenverbindung klebrig ist. Durch stetes Bewegen des Reaktionsgefäßes sorgt man dafür, daß die Umwandlung ununterbrochen, gleichmäßig vor sich geht. Vor allem muß man sich hüten,

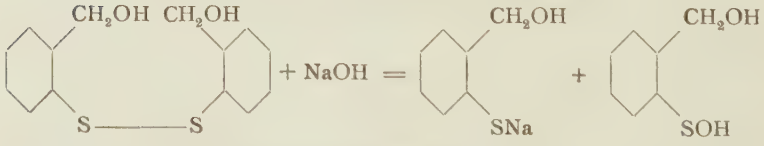
die Reaktion durch Kühlen, etwa durch Einwerfen von Eisstücken verlangsamen zu wollen, da dann sofort Explosion eintritt. Dies erklärt sich so, daß durch die örtliche Temperaturherabsetzung der explosive Zwischenkörper sich ansammelt und seine plötzliche Entladung erfolgt. Ist die Diazolösung zugegeben, so läßt man noch 5 Stunden stehen. Das Disulfid hat sich dann mit etwas Schwefel vermengt am Boden abgesetzt, wird abgenutscht und durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff im Soxleth vom Schwefel befreit, was gut geht, da das Disulfid in diesem Lösungsmittel praktisch unlöslich ist. So erhält man einen fast reinen Körper, der einmal aus Benzol umkristallisiert bei 144° schmilzt. Ausbeute = 73%.

Spaltung des Disulfids zum Thiophenol.



Das Disulfid wird in verdünnter Natrolauge suspendiert, mit Zinkstaub versetzt und kurz erwärmt. Augenblicklich tritt Reaktion ein; das Disulfid verschwindet und geht mit schwach brauner Farbe in Lösung. Von unverbrauchtem Zinkstaub wird abfiltriert und das Thiophenol durch verdünnte Salzäure gefällt. Das Thiophenol wurde als Bleisalz und als Benzoat identifiziert.

Disproportionierung des Disulfids.



Kocht man das Disulfid mit Natronlauge, ohne Zinkstaub zuzusetzen, so geht es gemäß obiger Formulierung in Lösung.

Das entstehende Thiophenol kann als Benzoat gefaßt werden. Die Sulfensäure ließ sich dagegen nicht isolieren. Sie scheint, wie üblich, schnell zu zerfallen in Thiophenol und Sauerstoff. Die Ausbeute an Thiophenol, bestimmt als Benzoat, beträgt annähernd 70%.

1-Oxymethyl-2-sulfochlorid-3-chlorbenzol.

Gemäß der Zinckeschen Arbeiten[1] zur Darstellung von Schwefelchloriden wird 1 g Disulfid in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und in der Kälte 24 Stunden einem trockenen Chlorstrom ausgesetzt. Schon nach wenigen Minuten ist das gesamte Disulfid mit goldgelber Farbe in Lösung gegangen, während sich eine lebhafte Salzsäuregas-Entwicklung bemerkbar macht. Es wird sodann von harzigen Ausscheidungen abfiltriert und das Filtrat bei Zimmertemperatur eingedunstet. Es hinterbleibt ein hellbraunes Öl, das in der Kältemischung zu langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 53° erstarrt.

Bei weiteren Versuchen leitete man, einmal in Tetrachlorkohlenstoff, einmal in Chloroform, solange trockenes Chlor ein, bis das Disulfid eben in Lösung gegangen war. Arbeitet man wie oben auf, so bilden sich die gleichen Kristalle, die auf Ton abgepreßt bei 56° schmelzen. Durch Umkristallisieren aus Äther erhält man schließlich weiße, glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 62°.

Der Körper ist spielend leicht löslich in organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Petroläther, dagegen unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Laugen.

Analyse:

0,0589 g Substanz; 0,0753 g CO_2; 0,0148 g H_2O.
0,0791 g Substanz; 0,1016 g CO_2; 0,0185 g H_2O.
0,1021 g Substanz; 0,0978 g $BaSO_4$.

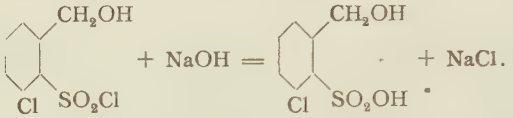
Berechnet für $C_7H_6O_3SCl_2$: C = 34,86%; H = 2,5%; S = 13,27%.
Gefunden: C = 34,88%; H = 2,8%; S = 13,17%
C = 35,0%; H = 2,6%.

[1] Ann. 391, 60 (1912).

Eine Molekulargewichtsbestimmung ergab:

M = 239; berechnet: M = 241.

Durch Kochen mit verdünnter Natronlauge tritt Verseifung ein, laut folgender Gleichung:



Die gebildete Salzsäure läßt sich durch Ausfällen mit Silbernitrat leicht qualitativ und quantitativ nachweisen.

Gegen Wasser und Säuren zeigt sich dagegen das Sulfochlorid sehr beständig. Unterwirft man es z. B. mit Schwefelsäure (3 : 2) einer Wasserdampfdestillation, so erleidet es keinerlei Umsetzung, sondern geht mit den Wasserdämpfen über und scheidet sich in der Vorlage in Form feiner, farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt 62° ab.

Einwirkung von Chlor auf das Disulfid in Eisessiglösung.

1 g Disulfid wird in 10 ccm Eisessig suspendiert und mit trockenem Chlorgas behandelt. Das Disulfid geht, wie oben schon beschrieben, in kurzer Zeit mit gelber Farbe und unter schwachem Erwärmen in Lösung. Nach etwa 30 Minuten wird die Reaktion unterbrochen und der Eisessig verdampft. Es hinterbleibt ein farbloses Produkt, das aus Benzol-Petroläther umkristallisiert bei 62° schmilzt. Es ergibt keine Depression beim Zusammenschmelzen mit dem aus Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform erhaltenen Sulfochlorid. Die Ausbeute entspricht fast der Theorie.

7-Chlor-o-benzylalkoholsulfinid.

1. 3 g reines Sulfochlorid werden in etwa 30 ccm Äther gelöst und mit Eiswasser gekühlt. In diese Lösung leitet man einen mit Natronkalk gut getrockneten Ammoniakstrom ein. Sofort scheidet sich das in Äther unlösliche Ammonium-

chlorid aus. Nach ungefähr halbstündigem Einleiten filtriert man von dem abgesetzten Ammoniumchlorid ab und dunstet den Äther in einer Porzellanschale ab. Es hinterbleibt eine farblose Kristallmasse, die auf Ton abgepreßt bei 153° schmilzt. Aus heißem Wasser läßt sich der Körper gut umkristallisieren und fällt in farblosen, glänzenden Blättchen[1] vom Schmelzpunkt 158° aus. Sehr rein erhält man dieses Produkt auch durch Lösen in verdünnter Natronlauge und Wiederausfällen mit Salzsäure. Es ist schwer löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther: unlöslich in kaltem Wasser, verdünnten Säuren, dagegen löslich in verdünnten Laugen, in warmem Alkohol und in heißem Wasser. Ausbeute = 83%.

Molekulargewichtsbestimmung:

0,0036 g Substanz; 0,0730 g Kampfer; $\Delta = 9{,}42°$.
Berechnet für $C_7H_6O_2NSCl$: M = 203.
Gefunden: M = 209,4.

Analyse:

0,0893 g Substanz; 0,1345 g CO_2; 0,0258 g H_2O.
0,0556 g Substanz; 0,0636 g $BaSO_4$; 0,0386 g AgCl.
0,1134 g Substanz; 7,2 ccm N_2 (17°, 740 mm).

Berechnet für $C_7H_6O_2NSCl$: C = 41,28%; H = 2,94%; S = 15,73%;
Cl = 17,44%; N = 6,9%.
Gefunden: C = 41,09%; H = 3,2%; S = 15,71%;
Cl = 17,18%; N = 7,0%.

2. Behandelt man das Sulfochlorid in der Wärme mit wässerigem Ammoniak, so fällt beim Erkalten ein weißer kristalliner Körper, der bei 158° schmilzt und sich durch Mischschmelzpunkt als identisch mit dem eben besprochenen Sulfinid erweist.

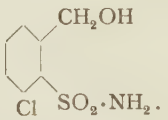
Außerdem erhielt man einmal beim Eindunsten des ammoniakalischen Filtrates kleine farblose Nädelchen, die bei

[1] Bei einem Ansatz wurde gleicher Körper auch in mikroskopisch kleinen Nadeln erhalten.

107° schmelzen. Diese Verbindung zeigt die gleichen Eigenschaften wie der höher schmelzende Körper, ist unlöslich in verdünnten Säuren, dagegen löslich in Alkali. Ein Mischschmelzpunkt mit dem bei 158° schmelzenden Produkt ergab eine erhebliche Depression. Leider reichte die Materialmenge nicht zu einer quantitativen Analyse.

Eine Molekulargewichtsbestimmung ergab für M = 227 (Berechnet: M = 221).

Offenbar liegt das offene Sulfamid vor:



3. 2 g Sulfochlorid werden mit einem geringen Überschuß an Ammoniumcarbonat in einer Porzellanschale innig verrieben und trocken erhitzt. Nach beendigter Reaktion löst man in möglichst wenig heißem Wasser, filtriert und läßt auskristallisieren. Es fällt der beschriebene Imidkörper vom Schmelzpunkt 158° in einer Ausbeute von 76%.

Versuch, die Oxydation zur Sulfogruppe zu vermeiden.

2 g reines Disulfid werden in 30 ccm Chloroform, die 48 Stunden über ausgeglühtem Natriumsulfat getrocknet sind, suspendiert und unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit mit trockenem Chlor behandelt. Sobald das Disulfid in Lösung gegangen ist, leitet man durch die gelbe Lösung gut getrocknete Kohlensäure, um das gelöste Chlor zu vertreiben. Dann leitet man trockenes Ammoniakgas ein, saugt von dem ausgeschiedenen Ammoniumchlorid ab und dunstet das Lösungsmittel im Vakuumexsikkator ab. Das hinterbleibende weiße Produkt erweist sich, aus Wasser umkristallisiert, identisch mit dem bei früheren Versuchen erhaltenen Sulfinid. Die Oxydation war mithin nicht ausgeblieben.

N-Methyl-7-chlor-o-benzylalkohol-sulfinid.

3 g Sulfinid werden in verdünnter Natronlauge gelöst und nach und nach mit der berechneten Menge Dimethylsulfat versetzt. Durch Schütteln und Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Reaktion in Gang gebracht. Beim Abkühlen scheidet sich die Methylverbindung kristallin aus. Nach gründlichem Auswaschen mit Wasser zeigt der Körper einen Schmelzpunkt von 118/119°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol, dem etwas Petroläther zugesetzt ist, ergibt sich ein konstanter Schmelzpunkt von 127°. Die farblosen Kristalle werden auf dem Wasserbade und dann im Vakuumexsikkator getrocknet und zur Verbrennung gebracht.

Die Analyse ergab:

0,1033 g Substanz; 0,1677 g CO_2; 0,0352 g H_2O.

C = 44,29 %; H = 3,82 %.

Berechnet für $C_8H_8O_2NSCl$: C = 44,14 %; H = 3,68 %.

Molekulargewichtsbestimmung:

0,0033 g Substanz; 0,0673 g Kampfer; Δ = 8,9°.

M = 220; Ber.: M = 217,5.

1-Oxymethyl-2-sulfanilid-3-chlorbenzol.

0,950 g Sulfochlorid werden in Äther gelöst und mit 0,9 g Anilin versetzt. Es tritt langsam Reaktion ein, wobei sich das gebildete salzsaure Anilin ausscheidet.

Von der theoretisch zu erwartenden Menge von 0,54 g salzsaurem Anilin erhält man 0,455 g, was 84,3 % der Theorie entspricht. Nach etwa einstündigem Stehen wird abfiltriert und das Filtrat zur Beseitigung des überschüssigen Anilins mit verdünnter Salzsäure gut durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein stark rot gefärbtes Öl, das nach ungefähr 4 Stunden zu farblosen aber verschmierten Prismen erstarrt ist. Zur Ent-

fernung der Verunreinigung preßt man auf Ton ab. Der Körper nimmt bei 84° das Aussehen einer kristallinen Flüssigkeit an und schmilzt bei 92—93° klar zusammen.

Noch bessere Ergebnisse erzielt man, wenn man die entsprechenden Mengen Sulfochlorid und Anilin in Äther löst und 6 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überläßt. In gleicher Weise wie oben aufgearbeitet schmilzt das Rohprodukt bei 93°; aus Benzol-Petroläther umkristallisiert bei 94°. Ausbeute = 96%.

Das Anilid ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Petroläther und in Wasser.

In kalter, verdünnter Natronlauge löst es sich auch, erleidet hierdurch aber eine Veränderung (siehe weiter unten).

Analyse:

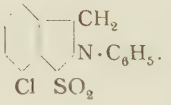
0,0738 g Substanz; 0,1417 g CO_2; 0,0266 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_3NSCl$: C = 52,44%; H = 4,0%.
Gefunden: C = 52,38%; H = 4,0%.

Molekulargewichtsbestimmung:

0,0060 g Substanz; 0,0699 g Kampfer; Δ = 11,7°.
Ber.: M = 297,5; Gef.: M = 294.

N-Phenyl-7-chlor-o-benzylalkoholsulfinid.



Bei weiterem Arbeiten zeigte sich, daß das Anilid sehr labil ist und leicht durch Alkali verändert wird.

Löst man es nämlich in verdünnter Natronlauge und erwärmt einige Minuten auf dem Wasserbade, so fällt augenblicklich ein schneeweißer Körper aus, der ungereinigt bei 147° schmilzt. Aus einem Benzol-Petroläther-Gemisch läßt er sich gut umkristallisieren und schmilzt konstant bei 151°. Er ist löslich in Aceton, Alkohol, Äther und Benzol, dagegen unlöslich in Alkalien.

Die C-N-Bindung dieses Ringes scheint sehr fest zu sein, da er durch Kochen mit Alkali nicht aufgespalten werden konnte.

Analyse:

0,0692 g Substanz; 0,1414 g CO_2; 0,0232 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{10}O_2NSCl$: C = 55,81 %; H = 3,58 %.

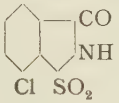
Gefunden: C = 55,74 %; H = 3,75 %.

Molekulargewichtsbestimmung:

0,0046 g Substanz; 0,0983 g Kampfer; Δ = 6,9°.

M = 271; Ber.: M = 279,5.

7-Chlor-o-benzoesäuresulfinid.



1. Salpetrige Säure.

a) Das Benzylalkoholsulfinid wird in Äther gelöst, mit verdünnter Salzsäure unterschichtet und mit festem Natriumnitrit versetzt. Nach der Gasentwicklung wird der Äther abgetrennt und verdunstet. Es hinterbleibt ein heller Körper mit sehr ungenauem Schmelzpunkt. Beim Schmelzen tritt lebhafte Zersetzung ein. Vielleicht liegt hier ein Nitrosokörper vor, zumal die entsprechende Methylverbindung bei gleicher Arbeitsweise sich nicht verändert.

b) Das Imid wird in heißem Wasser gelöst, mit Natriumnitrit und Salzsäure versetzt. Bei der Gasentwicklung tritt eine schwache Trübung ein, die abfiltriert wird. Nach dem Erkalten äthert man aus und erhält nach dem Verdunsten einen intensiv süßen Körper, der nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 153,5° schmilzt.

2. Kaliumpermanganat.

Man löst das Imid in verdünnter Natronlauge und versetzt in der Wärme mit der berechneten Menge sehr verdünnter Permanganatlösung. Es tritt augenblicklich Ent-

färbung ein. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen MnO_2 ergibt sich aus dem Ätherauszug teilweise das Ausgangsmaterial unverändert zurück, während die übrige Substanz offenbar verbrannt ist.

3. Kaliumbichromat.

Man erhitzt 50 ccm 2 n-Schwefelsäure zum Sieden und trägt 2 g Imid ein, das sich bald löst. Sodann gibt man die berechnete Menge festes Kaliumbichromat zu und erhitzt noch etwa 10 Minuten zum Sieden. Von einer geringen Trübung, die beim Abkühlen auftritt, filtriert man ab und äthert zweimal aus. Es ergeben sich so weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 153,5°.

Noch besser erhält man das Produkt, wenn man auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation eindampft. Das Chlorsacharin scheidet sich dann in schönen Blättchen aus, die abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert werden. Auch durch Lösen in Natronlauge und vorsichtiges Fällen erhält man das Sacharin in reiner Form. Die Ausbeute beträgt 60%.

Ein Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial (155°) liegt bei 149°. Von diesem unterscheidet es sich typisch durch seinen süßen Geschmack, der etwas herb nachhält. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und heißem Wasser. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Die Analyse ergab:

0,1437 g Substanz; 0,2042 g CO_2; 0,0254 g H_2O.

C = 38,76%; H = 1,98%.

Berechnet für $C_7H_4O_3SNCl$: C = 38,71%; H = 1,85%.

3-Chlor-2-oxy-benzylalkohol.

3 g reines Sulfochlorid werden mit überschüssigem, festem Ätznatron, dem etwas Wasser zugesetzt ist, langsam im Nickeltiegel erwärmt. Bei etwa 170° tritt lebhafte Reaktion ein. Die Masse bläht sich auf und wird langsam flüssig. Die Temperatur läßt man dann langsam auf 240° ansteigen

und behält diese ungefähr 10 Minuten bei. Man gibt sodann die Schmelze, auf deren Oberfläche sich eine braune Masse abgeschieden hat, in eine Porzellanschale, löst in Wasser und fällt die gebildete Oxyverbindung mit konzentrierter Salzsäure aus. Nach dem Erkalten wird ausgeäthert. Es ergeben sich farblose Kristalle, die in Schmieren eingebettet sind. Durch wiederholtes Lösen in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure erhält man farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 116°. Die Ausbeute ist sehr schlecht und reicht keineswegs zu einer quantitativen Bestimmung. Sein Verhalten und sein Geruch entsprechen aber ganz dem Charakter eines Phenols. Daß die Sulfogruppe abgespalten ist, zeigt das Auftreten von SO_2-Entwicklung beim Ansäuern mit Salzsäure.

Der Körper ist leicht löslich in verdünnten Alkalien, etwas löslich in Wasser, gibt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung. Das Chlor gibt sich durch die positive Beilsteinprobe zu erkennen.

3-Chlor-2-oxybenzoesäure.

3 g Chlorsacharin werden mit einem Überschuß Ätznatron und etwas Wasser in einem Nickeltiegel erwärmt. Bei 150° tritt teilweise Zersetzung ein. Man läßt die Temperatur langsam bis auf 240° ansteigen, wo die Schmelze dünnflüssig ist. Nach dem Erkalten löst man in Wasser, fällt mit konzentrierter Salzsäure aus und schüttelt mit Äther gut durch. Aus diesem ergeben sich in sehr schlechter Ausbeute farblose Nadeln, die nach zweimaligem Umkristallisieren bei 170° schmelzen.

Wegen der geringen Substanzmenge mußte auf weiteres Umkristallisieren verzichtet werden.

Die beiden in Frage kommenden 3- bzw. 5-Chlor-2-oxybenzoesäuren schmelzen bei 178° bzw. 172°. Ein Mischschmelzpunkt mit der bei 172° schmelzenden 5-Chlor-2-oxybenzoesäure ergibt eine erhebliche Depression.

Die bei der Schmelze erhaltene Phenolsäure ist löslich in Alkali und Soda, gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung und eine für Chlor positive Bleisteinprobe.

Analyse:

0,0820 g Substanz; 0,1462 g CO_2; 0,0232 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_5O_3Cl$: C = 48,84 %; H = 2,91 %.
Gefunden: C = 48,64 %; H = 3,17 %.

Phenol-o-azobenzylalkohol.

2 g o-Amidobenzylalkohol werden diazotiert und unter Eiskühlung langsam mit einer natronalkalischen Lösung von 1,5 g Phenol versetzt, wobei sich die Lösung rotbraun färbt. Gibt man nun verdünnte Salzsäure zu, so schlägt diese Farbe in hellgelb um, während sich dunkle Harzmassen ausscheiden, mit denen nichts anzufangen ist. Weitere Versuche ergaben die gleichen Ergebnisse. Offenbar ist diese Kuppelung recht schwierig.

Salicylsäure-o-azobenzylalkohol.

Gibt man zu einer diazotierten Lösung von 2 g o-Amidobenzylalkohol unter stetem Rühren und gutem Kühlen eine sodaalkalische Lösung von 2,7 g Salicylsäure, so färbt sich die Lösung braun unter teilweisem Ausscheiden harziger Produkte. Aus dem Filtrat ergibt sich beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure ein brauner Niederschlag, der aus Wasser umkristallisiert Nadeln vom Schmelzpunkt 154—155° ergibt. Ein Mischschmelzpunkt mit der bei 155° schmelzenden Salicylsäure zeigt keine Depression. In sodaalkalischer Lösung wird mithin nicht gekuppelt, sondern das Ausgangsmaterial wiedergewonnen.

Dieselben Resultate erzielt man, wenn man in natronalkalischer Lösung arbeitet. Auch hier tritt teilweise Verharzung ein, während die Hauptmenge des Ausgangsmaterials wiedergewonnen wird.

p-Toluidin-o-azobenzylalkohol.

Eine diazotierte Lösung von 3 g o-Amidobenzylalkohol gibt man langsam zu einer Lösung von 2,7 g p-Toluidin in Essigsäure unter Zusatz von 7 g festem Natriumacetat. Es fällt ein gelber Niederschlag, der abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen wird. Durch Umkristallisieren aus Benzol ergibt sich ein reines Produkt vom Schmelzpunkt 108/109°. Es ist unlöslich in Wasser, Säuren und Laugen, leicht löslich in konzentrierter Salzsäure (ohne Farbänderung!), in Alkohol, Äther und Benzol mit gelber Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure löst ebenfalls mit gelber Farbe.

Analyse:

0,0719 g Substanz; 0,1832 g CO_2; 0,0381 g H_2O.
0,1063 g Substanz; 16,2 ccm N_2 (16°, 740 mm).

Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3O$: C = 69,7 %; H = 6,1 %; N = 17,43 %.
Gefunden: C = 69,5 %; H = 5,93 %; N = 17,21 %.

Versuch, vorstehende Verbindung zu anhydrisieren.

a) 3 g Substanz werden in kleinen Portionen in etwa 20 ccm kalte konzentrierte Schwefelsäure eingetragen. Es tritt Lösung mit gelber Farbe ein, ohne daß irgend eine Reaktion bemerkbar wird. Erwärmt man dagegen mäßig, so schlägt die gelbe Farbe in rot um, und es tritt eine lebhafte Gasentwicklung auf. Der Körper zersetzt sich unter Abgabe von Stickstoff.

b) Erhitzt man das Produkt in einem Schwefelsäurebad über seinen Schmelzpunkt, um so eine Wasserabspaltung zu erzwingen, so erhält man bei 10 Minuten langem Erhitzen auf 125—130° das Ausgangsmaterial zurück. Behandelt man es dagegen eine Stunde lang bei 130°, so tritt Zersetzung ein. Nach dem Aufnehmen in Benzol ergaben sich nur harzige Schmieren.

Vorstehende Tatsachen, sowie auch die Unlöslichkeit in verdünnten Säuren lassen den Schluß zu, daß es sich bei vorliegendem Produkt um das isomere Diazoaminobenzol handelt.

Umlagerung von Diazoamidobenzyl- in Amidoazobenzylalkohol.

2,4 g Diazoamidoverbindung werden mit 1,5 g p-Toluidin verrieben. Nach Zugabe von 0,5 g salzsaurem Toluidin und 50 ccm Wasser erwärmt man 30 Minuten lang unter öfterem Umschütteln. Nach dem Erkalten versetzt man mit Alkali zum Freimachen der Base und säuert zum Binden des unverbrauchten p-Toluidins mit Essigsäure an. Es ergibt sich dann eine knetbare Masse, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser aus Benzol dreimal umkristalliert einen konstanten Schmelzpunkt von 112—113° zeigt. Ein Mischschmelzpunkt mit der Diazoamidoverbindung ergibt eine Depression und liegt bei 93°.

Die Amidoverbindung erweist sich als Base durch ihre Löslichkeit in verdünnten Säuren. Sie ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig.

Aus der Analyse ergaben sich die Werte:

0,0993 g Substanz; 0,2534 g CO; 0,0532 g H_2O.

C = 69,63 %; H = 5,99 %.

Berechnet: C = 69,7 %; H = 6,1 %.

Anhydrisierungsversuche zeitigten keinen Erfolg. Regelmäßig wurde das Ausgangsmaterial aus der Reaktion wiedergewonnen.

Resorcin-o-azobenzylalkohol[1].

Zu einer abgekühlten, diazotierten Lösung von o-Amidobenzylalkohol wird langsam unter Rühren die berechnete Menge Resorcin in Natronlauge gelöst eingetragen. Es bildet sich eine intensiv dunkelrote, stark färbende Lösung, aus der beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure der rote Farbstoff ausfällt. Aus heißem Wasser umkristallisiert, ergeben sich glänzende, tiefrote Kriställchen vom Schmelzpunkt 159—160°[2].

[1] Diese Kuppelung wurde schon von Paal und Senninger vorgenommen; doch fanden sie andere Resultate; B. 27, 1085 (1894).

[2] Paal und Senninger geben für $C_{13}H_{12}O_3N_2$ den Schmelzpunkt 170° an.

Weiteres Umkristallisieren aus Alkohol ergibt den gleichen Schmelzpunkt. Beim Verglühen der Substanz auf dem Nickelspatel hinterbleibt kein Rückstand.

Eine Analyse ergab:

0,0798 g Substanz; 0,1747 g CO_2; 0,0356 g H_2O.
0,1131 g Substanz; 11,02 ccm N_2 (16°, 740 mm).
0,1203 g Substanz; 0,2637 g CO_2; 0,0552 g H_2O.
0,1329 g Substauz; 12,91 ccm N_2 (18°, 742 mm).

C = 59,7 %; C = 59,8 %.
H = 5,0 %; H = 5,14 %.
N = 11,0 %; N = 10,9 %.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_3N_2$: C = 63,93 %; H = 4,99 %; N = 11,5 %.
Berechnet für $C_{13}H_{13}O_3N_2+H_2O$: C = 59,6 %; H = 5,3 %; N = 10,7 %.

Mithin liegt hier ein Monohydrat des Farbstoffes vor.

Versuch, das Kristallwasser abzuspalten.

0,0791 g Substanz werden 2 Stunden im Trockenschrank auf 150° erhitzt. Der Farbstoff ist nach dieser Zeit etwas fahler geworden und zeigt eine Gewichtsabnahme von 4,9 mg. Nach der Theorie enthalten die 79,1 mg Substanz 5,4 mg Wasser.

Dieser Versuch zeigt, daß der Farbstoff noch ein Molekül Wasser enthielt. Der nunmehr vorliegende Körper schmilzt bei 180—181°, ist löslich in Alkohol und Äther, geht mit brauner Farbe leicht in verdünnte Natronlauge, woraus er durch Säuren unverändert gefällt wird.

Eine Analyse ergab die für den eigentlichen Farbstoff stimmenden Werte:

0,0913 g Substanz; 0,2134 g CO_2; 0,0397 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_3N_2$: C = 63,93 %; H = 4,99 %.
Gefunden: C = 63,77 %; H = 4,87 %.

Beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure wird kein Wasser abgespalten. Man erhält das Ausgangsmaterial zurück.

β-Naphtol-o-azobenzylalkohol.

In eine natronalkalische Lösung von 4,8 g β-Naphtol gibt man langsam eine salzsaure Diazolösung von 4 g o-Amidobenzylalkohol. Es fällt sofort ein roter, flockiger Niederschlag aus, der nach mehrstündigem Stehen abfiltriert und getrocknet wird. Die Ausbeute an Rohprodukt ist quantitativ. Zur Reinigung kristallisiert man aus Alkohol um. Es entstehen so schöne dunkelrote Nadeln, die bei 185° schmelzen. Der Farbstoff löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln und in Alkalien. Er ist schwer löslich in kaltem Wasser.

Analyse:

0,1074 g Substanz; 0,2892 g CO_2; 0,0496 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_2N_2$: C = 73,38 %; H = 5,04 %.

Gefunden: C = 73,46 %; H = 5,17 %.

Anhydrisierung vorstehender Verbindung.

3 g β-Naphtol-o-azobenzylalkohol werden in 25 ccm kalte konzentrierte Schwefelsäure vorsichtig eingetragen, worin er sich mit rotblauer Farbe löst. Nach zwölfstündigem Stehen war noch keine Reaktion eingetreten, und es ergab sich das Ausgangsmaterial.

In einem zweiten Ansatz läßt man 3 g Farbstoff und 25 ccm konzentrierte Schwefelsäure bei 70° aufeinander einwirken, indem man etwa 30 Minuten diese Temperatur beibehält. Die blaurote Lösung gießt man nach dem Erkalten auf Eis, wobei ein gleichgefärbter Körper ausfällt, der abgesaugt und auf dem Wasserbade gut getrocknet wird. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol ergibt sich ein gutes Produkt, für das kein Schmelzpunkt ermittelt werden konnte. Bei 300° ist er noch nicht gegeschmolzen. Er löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, schwer in Äther und in Benzol.

Analyse:

0,1204 g Substanz; 0,2634 g CO_2; 0,0432 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{12}O_4N_2S$: C = 59,82 %; H = 3,82 %.

Gefunden: C = 59,68 %; H = 4,02 %.

Es ist also eine Wasserabspaltung erfolgt. Gleichzeitig ist eine Sulfogruppe eingetreten.

β-Naphtylamin-o-azobenzylalkohol.

In eine essigsaure Lösung von 2,6 g β-Naphtylamin, der zur Bindung der von der Diazolösung herrührenden Salzsäure 4 g festes Natriumacetat zugesetzt sind, gibt man langsam 2 g diazotierten o-Amidobenzylalkohol. Es fällt ein orangeroter Farbstoff aus. Das Produkt läßt man über Nacht stehen, filtriert dann auf einer Nutsche ab und wäscht gründlich mit Wasser nach. Nach dem Abpressen auf dem Tonteller kristallisiert man am besten aus verdünntem Alkohol um. Es ergeben sich schöne, glänzende Kriställchen vom Schmelzpunkt 150—151°. Der Farbstoff ist unlöslich in verdünnten Säuren und Laugen. In konzentrierter Salzsäure löst er sich mit roter, in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe. Vom Alkohol und Äther wird er ziemlich leicht mit dunkelroter Farbe gelöst.

Analyse:

0,0943 g Substanz; 0,2523 g CO_2; 0,0452 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{15}ON_3$: C = 73,2 %; H = 5,4 %.
Gefunden: C = 73,0 %; H = 5,4 %.

Anhydrisierung vorstehender Verbindung.

3 g Farbstoff werden in der Kälte vorsichtig in 18 ccm konzentrierter Schwefelsäure eingetragen, worin er sich mit tief blauer Farbe löst. Diese Lösung blieb 2 Tage sich selbst überlassen, ohne daß irgend eine Änderung wahrgenommen werden konnte. Erhitzt man dagegen nur einige Minuten auf dem Wasserbade, so tritt bald ein gut sichtbarer Farbumschlag in rotbraun ein. Längeres Erwärmen ist unnötig und führt zu Kondensationsprodukten. Nach dem Erkalten gießt man auf Eis. Es fällt ein hellbrauner amorpher Niederschlag. Durch dreimaliges Ausäthern und Verdampfen des Lösungsmittels erhielt man einen Körper, der nach viermaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol konstant bei 161° schmilzt.

Neben diesem Körper erhält man ein ätherunlösliches, dunkelbraunes Kondensationsprodukt, das bei 340° noch keinen Schmelzpunkt zeigt.

Analyse:

0,0946 g Substanz; 0,2726 g CO_2; 0,0420 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{13}N_3$: C = 78,7 %; H = 5,0 %.
Gefunden: C = 78,61 %; H = 5,0 %.

2-3-Oxynaphtoesäure-o-azobenzylalkohol.

Die technische Oxynaphtoesäure kann so zur Kuppelung nicht verwandt werden, sondern wird wie folgt gereinigt: 70 g β-Oxynaphtoesäure werden fein gepulvert, kalt mit einer Lösung von 41 g calc. Soda in 750 ccm Wasser geschüttelt. Nach einiger Zeit filtriert man vom Ungelösten ab und versetzt die klare Natriumlösung mit 37 g konzentrierter Salzsäure. Diese neutrale Lösung kocht man mit 3 g Tierkohle auf und filtriert nach dem Erkalten. Durch Zugabe von Salzsäure ergibt sich ein reines Produkt, das abgesaugt und nach dem Abpressen auf dem Wasserbade getrocknet wird.

10 g diazotierten o-Amidobenzylalkohol gibt man langsam in eine gut gekühlte, sodaalkalische Lösung von 15 g reiner β-Oxynaphtoesäure. Bei Zugabe von verdünnter Salzsäure fällt der rote Farbstoff aus, der aus verdünntem Alkohol umkristallisiert bei 214—216° schmilzt. Die Ausbeute ist quantitativ. Der Farbstoff löst sich leicht in Alkalien, in Alkohol und Äther, schwer in Benzol und ist unlöslich in Säuren.

Analyse:

0,0982 g Substanz; 0,2408 g CO_2; 0,0392 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_4N_2$: C = 67,08 %; H = 4,35 %.
Gefunden: C = 66,9 %; H = 4,46 %.

Anhydrisierung vorstehender Verbindung.

3 g Farbstoff werden in der Kälte vorsichtig in 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure eingetragen. Man erwärmt

sodann 30 Minuten auf siedendem Wasserbade und läßt die blaustichige Lösung über Nacht stehen. Gibt man diese dann auf Eis, so fällt ein blauroter Körper, der abgesaugt und auf dem Wasserbade getrocknet wird. Man kristallisiert mehrmals aus verdünntem Alkohol um. Ein genauer Schmelzpunkt läßt sich nicht bestimmen; jedenfalls liegt er über 320°. Der Farbstoff ist leicht löslich in Alkali und Alkohol, löslich in Wasser, schwer löslich in Äther und unlöslich in verdünnten Säuren.

Durch Analyse ergab sich:

0,0514 g Substanz; 0,1069 g CO_2; 0,0150 g H_2O.
0,0720 g Substanz; 0,1494 g CO_2; 0,0214 g H_2O.
0,080 g Substanz; 5,04 ccm N_2 (18°, 749 mm).
0,1177 g Substanz; 7,6 ccm N_2 (18°, 749 mm).
C = 56,73 %; H = 3,27 %; N = 7,14 %.
C = 56,6 %; H = 3,33 %; N = 7,3 %.

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_3N$: C = 71,0 %; H = 3,98 %; N = 9,21 %.

Im weiteren zeigte sich, daß beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure eine Sulfogruppe eingetreten war. Für diese Sulfurierung spricht noch die leichte Löslichkeit der Verbindung in Wasser mit roter Farbe.

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_7N_2S$: C = 53,7 %; H = 3,48 %; N = 7 %.

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_6N_2S$: C = 56,3 %; H = 3,17 %; N = 7,29 %.

Die gefundenen Werte stimmen gut auf letztere Formel, so daß also auch hier ein Anhydroprodukt vorliegt.

Versuch zur Darstellung von 2-Oxymethyl-phenylglycin.

Analog der Darstellung von Phenylglycin[1] aus Anilin und Monochloressigsäure erwärmt man 5 g o-Amidobenzylalkohol mit der äquivalenten Menge Monochloressigsäure, mit 10 g festem Natriumacetat in 50 ccm Wasser gelöst, etwa 30 Minuten auf dem Wasserbade. Es bildet sich ein braunes

[1] B. 10, 2046 (1877).

Öl, das in der Kälte zu einem gelbbraunen Körper erstarrt. Dieser erweist sich als unlöslich in Alkali, Soda, in verdünnten Säuren sowie in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Dagegen wird er von konzentrierter Salzsäure, Schwefelsäure und Eisessig aufgenommen, woraus er beim Behandeln mit Wasser unverändert wieder ausfällt. Da alle Versuche, ihn zu reinigen, mißlangen, wurden weitere Untersuchungen vorläufig unterlassen.

Einwirkung von Formaldehyd auf o-Amidobenzylalkohol.

Zugrundegelegt wird die Arbeitsmethode von Paal und Laudenheimer[1].

5 g Amidobenzylalkohol werden mit 75 ccm Formalin übergossen und etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Der Alkohol geht bis auf kleine Trübungen in Lösung, von denen warm abfiltriert wird. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten ein Öl ab, das in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuumexsikkator abgedampft wird. Es hinterbleibt ein klares, braunes Öl in quantitativer Ausbeute. Beim Erhitzen des Öles tritt Formaldehydgeruch auf, der entweder durch Spaltung entsteht oder als Verunreinigung beigemengt ist. Zur Reinigung unterwirft man das Öl einer Wasserdampfdestillation, wobei es ziemlich leicht übergeht. Durch Ausäthern und Aufarbeiten wie oben erhält man ein völlig geruchloses Produkt, das analysiert folgende Werte ergab:

0,1374 g Substanz; 0,3428 g CO_2; 0,0842 g H_2O.
C = 68,04 %; H = 6,86 %.
Berechnet für C_8H_9ON: C = 71,0 %; H = 6,70 %.

Eine weitere Reinigung konnte nicht erzielt werden. Eine Destillation verträgt der Körper nicht.

Durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure verändert sich der Körper offenbar. Er wird von dieser gelöst. Bei Zugabe

[1] B. 25, 2967 (1892).

von Wasser oder Natronlauge fällt ein weißer Niederschlag aus, der sich auch bei längerem Erhitzen des Öles mit Wasser bildet. Schmelzpunkt 168/169°.

Durch eine Analyse ergab sich[1]:

0,0834 g Substanz; 0,2147 g CO_2; 0,0469 g H_2O.

C = 70,2 %; H = 6,3 %.

Berechnet für C_8H_9ON: C = 71,0 %; H = 6,7 %.

Diese Werte müssen als hinreichend gut bezeichnet werden, da sich der Körper nicht durch Kristallisation reinigen ließ.

Eine Molekulargewichtsbestimmung konnte nicht gemacht werden, da sich kein geeignetes Lösungsmittel fand.

Das Produkt ist unlöslich in Salzsäure. Beim Schmelzen zersetzt es sich und bildet eine schwer flüchtige Kohle.

Versuch, Blausäure an den Methylenkörper anzulagern.

a) 2 g o-Amidobenzylalkohol werden mit 20 g Formalin und 1,6 g Cyankalium versetzt und 90 Minuten unter Rückfluß gekocht. Es scheidet sich ein braunes Öl ab, das in verdünnter Salzsäure, in Alkohol und Äther löslich ist. Aus der salzsauren Lösung fällt wieder der oben beschriebene weiße Niederschlag vom Schmelzpunkt 168/169°. Die Blausäure ist mithin nicht ins Molekül getreten.

b) Blausäureanlagerung über die Bisulfitverbindung[2]. 1 ccm Formalinlösung wird mit 3 g konzentrierter Natriumbisulfitlösung geschüttelt und einige Zeit schwach erwärmt. Man gibt nun 1 g o-Amidobenzylalkohol zu und hält die Temperatur 30 Minuten lang auf 75°. Da nach dieser Zeit durch Alkali kein freier Amidobenzylalkohol mehr gefällt wird, ist dieser in Reaktion getreten. Nach dem Filtrieren gibt man 0,7 g Cyankalium in wenig Wasser gelöst zu und erwärmt noch 90 Minuten auf 80—85°.

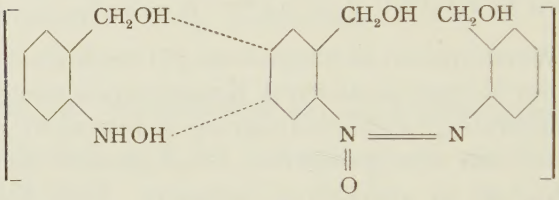
---

[1] Diese Analyse wurde von Herrn cand. chem. Risse ausgeführt.

[2] Kraul, Ann. **258**, 108 (1890).

Es scheidet sich aus dieser Lösung kein Nitril ab. Ein Ätherauszug ergibt wieder das schon mehrfach erwähnte Öl, das durch verdünnte Salzsäure augenblicklich verändert wird. Auch hier hat keine Blausäureanlagerung stattgefunden.

Darstellung der Molekularverbindung.



Als man versuchte, nach der Bamberger'schen Vorschrift[1] den bei 104,2—104,7° schmelzenden o-Hydroxylaminobenzylalkohol darzustellen, ergab sich statt dieses Produktes ein weißer, schön kristalliner Körper, der aus Benzol umkristallisiert bei 83/84° schmilzt (glänzende Blättchen).

Ich zog in Erwägung, ob vielleicht wider Erwarten bei neutraler Reduktion die Einwirkung auf die Nitrogruppe weitergegangen wäre und der bei 82° schmelzende o-Amidobenzylalkohol entstanden sei. Wie dieser löst sich der erhaltene Körper leicht in verdünnter Salzsäure. Beim Alkalischmachen dieser Lösung fällt aber ein weißer Niederschlag aus, der sich im Gegensatz zum Amidobenzylalkohol nicht mehr in Salzsäure löst. Nach dem Umkristallisieren schmilzt dieser Körper bei 123° und erweist sich durch Analyse und Mischschmelzpunkt als identisch mit dem o-Azoxybenzylalkohol. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Aminobenzylalkohol liegt bei 57—63°.

Wählt man statt der von Bamberger angegebenen Reaktionstemperatur von 65/70° die Wärme 30/35°, so ergibt sich ein sehr reines Produkt, das auch bei 84° schmilzt, aber in Nadeln kristallisiert. Ein Mischschmelzpunkt der beiden Kristallformen liegt exakt bei 84°.

[1] B. **36**, 836 (1903).

Analyse:

0,0798 g Substanz; 0,1852 g CO_2; 0,0399 g H_2O.
0,0756 g Substanz; 0,1755 g CO_2; 0,0386 g H_2O.

Gefunden: C = 63,3 %; H = 5,6 %.
C = 63,32 %; H = 5,71 %.

Berechnet für $C_7H_9O_2N$ (Hydroxylaminoalkohol):
C = 60,43 %; H = 6,48 %.

Berechnet für $C_{21}H_{23}O_5N_3$ (obige Formel):
C = 63,48 %; H = 5,79 %.

Die bei 84° schmelzende Verbindung erweist sich nach 48stündigem Stehen an der Luft als unlöslich in verdünnten Säuren und identisch mit dem bei 123° schmelzenden o-Azoxybenzylalkohol.

Reduziert man in wässeriger Lösung, so entsteht sofort der Azoxybenzylalkohol.

Der soeben beschriebene Körper wurde bei 8 Ansätzen erhalten. Als ich drei Monate später die gleiche Operation wiederholte, entstand merkwürdigerweise der vorher vergeblich gesuchte Hydroxylaminobenzylalkohol vom Schmelzpunkt 104,5°.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Marburg im Juli 1925 begonnen und im Juni 1927 abgeschlossen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Regierungsrat Professor Dr. phil. A. Reißert,

unter dessen Leitung die Arbeit entstand, für die liebenswürdige Unterstützung bei ihrer Ausführung und das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 2. Oktober 1902 wurde ich, Karl August Craemer, als Sohn des Kaufmanns Karl Craemer und seiner Ehefrau Antoinette geb. Bolzen zu Berge-Borbeck, Kreis Essen geboren. Ich besitze die preußische Staatsangehörigkeit.

Von Ostern 1909 bis Ostern 1913 besuchte ich die Volksschule zu Viersen, von Ostern 1913 bis Ostern 1922 das humanistische Gymnasium daselbst, das ich mit dem Reifezeugnis unter Befreiung von der mündlichen Prüfung verließ.

Ostern 1922 bezog ich die Universität Marburg, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Das erste Verbandsexamen bestand ich am 3. Juli 1924, das zweite am 16. Juni 1925. Die vorliegende Arbeit wurde im Juni 1927 abgeschlossen. Das Rigorosum bestand ich am 23. November 1927. Seitdem bin ich Assistent bei Herrn Prof. Dr. Schenk an der Medizinischen Poliklinik zu Marburg.

Im Laufe meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

K. v. Auwers, W. Strecker, A. Reißert, A. Thiel, O. Weigel, C. Schaefer, K. Hensel, W. Troeltsch, H. Köppe, F. Leonhard, E. Jung, P. Meyer, E. Take, K. Ziegler, F. Krollpfeiffer.

Allen diesen Herren spreche ich für die Förderung meiner Studien meinen herzlichen Dank aus.